ZUR CHEMIE VON (1.3-DIEN) ZIRCONOCEN-KOMPLEXEN

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Klaus Engel

aus Duisburg

Bochum 1983

UNIV. LEIDEN BIBL.

ZUR CHEMIE VON (1.3-DIEN) ZIRCONOCEN-KOMPLEXEN

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Klaus Engel

aus Duisburg

Bochum 1983

Referent:	Priv.-Doz. Dr. G. Erker
Korreferent:	Prof. Dr. W. Kirmse
Tag der mündlichen Prüfung:	19. Juli 1983

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1980 bis Februar 1983 am Lehrstuhl für Organische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum ausgeführt.

Herrn Priv.-Doz.Dr.G.Erker danke ich für die Stellung des Themas dieser Arbeit und die stets gewährte Unterstützung bei ihrer Durchführung.

Herrn Prof.Dr.W.R.Roth sei für die großzügige Förderung mit Institutsmitteln gedankt, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Herrn Dr. med. Walter Hoffmann

in Dankbarkeit

gewidmet

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

1. EINLEITUNG 1

2. DIE DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON ZIRCONOCENKOMPLEXEN KONJUGIERTER 1.3-DIENE

2.1. Darstellungsmöglichkeiten für 1.3-Dien-Komplexe des Zirconocens 6
2.2. Synthese und Eigenschaften von (η^4-1.3-Butadien)zirconocenen 9
2.3. Zur Synthese substituierter (η^4-1.3-Dien)-zirconocene 22
2.4. Die NMR-spektroskopische Identifizierung von (s-trans)- und (s-cis-η^4-1.3-Dien)-zirconocen-Komplexen 27
2.5. Das dynamische Verhalten der (s-cis-η^4-1.3-Dien)zirconocen-Komplexe in Lösung 33
2.6. Zur molekularen Struktur von (s-cis-η^4-1.3-Dien)zirconocen-Komplexen im Kristall 39
2.7. Die Carbonylierung von (s-cis-η^4-1.3-Dien)-zirconocen-Komplexen 48
2.8. Schlußfolgerungen 56

3. DIE BILDUNG VON METALLACYCLEN BEI ZIRCONOCENINDUZIERTEN C-C - VERKNÜPFUNGEN

3.1. Die Verknüpfung von 1.3-Butadien und Ethylen am Bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconium 62
3.2. Darstellung und Eigenschaften des Bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconacyclopentans 72
3.3. (2,3:6,12-η-2.3.5.6-Tetrakismethylen-bicyclo[2.2.2]octan)zirconocen, eine isolierbare Bis(olefin)zirconium(II)-verbindung 82
3.4. Die zirconoceninduzierte Ethylendimerisation 87

Seite

3.5. Zur Reaktion von (s-trans-η^4-1.3-Butadien)zirconocen mit 2-Butin 91

3.6. Die zirconoceninduzierte C-C-Verknüpfung von 1.3-Butadien mit Acetonitril und Carbonylverbindungen 95

4. ZUSAMMENFASSUNG 108

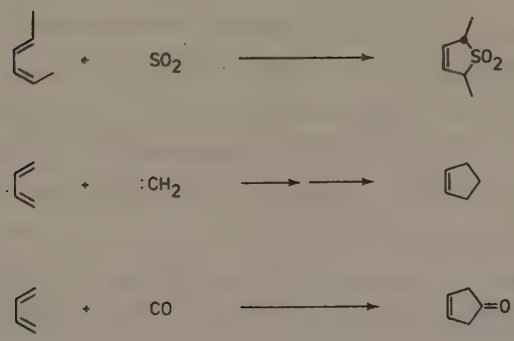
5. BESCHREIBUNG DER VERSUCHE 112

6. LITERATURVERZEICHNIS 154

7. ANHANG 161

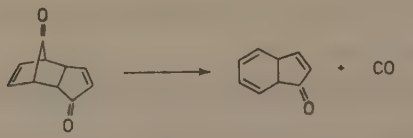
1. Einleitung

Die thermisch induzierte Addition von Kohlenmonoxid an konjugierte 1.3-Diene stellt formal einen eleganten Zugang zu 3-Cyclopentenonen dar.
Obwohl analoge Beispiele im allgemeinen rasch ablaufender cheletroper Reaktionen, wie die Bildung von Dihydrothiophendioxiden aus 1.3-Dienen und Schwefeldioxid[1] oder die Addition von Singulett-Carbenen an Olefine[2] bekannt sind, fehlt bislang der Nachweis eines entsprechenden, zur Synthese von ungesättigten Fünfringketonen geeigneten Reaktionsmusters.

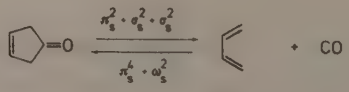


Offensichtlich besitzt die thermisch induzierte Addition von Kohlenmonoxid an 1.3-Diene eine beträchtliche Aktivierungsbarriere. Insbesondere Fragmentierungen

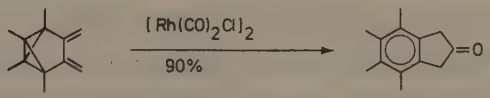
bicyclischer Cyclopentenone verlaufen hingegen stets dann leicht, wenn das Decarbonylierungsprodukt eine, im Vergleich zum Edukt verminderte Ringspannung besitzt [3] oder eine Resonanzstabilisierung[4] erfährt:

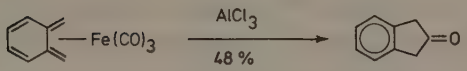


Die thermische Decarbonylierung des 3-Cyclopentenons in der Gasphase wurde von *Dolbier* [5] untersucht. Aus einem Vergleich der ermittelten kinetischen Daten (E_A = 51.3 kcal mol^{-1}, $\Delta S^{\neq}$ = 18.6 $JK^{-1}mol^{-1}$) mit den abgeschätzten Aktivierungsparametern für einen zweistufigen Reaktionsverlauf wird auf einen konzertierten Mechanismus geschlossen, der demnach auch für die thermisch induzierte Verknüpfung von 1.3-Butadien und Kohlenmonoxid anzunehmen ist:



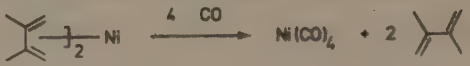
Corey [6] schätzte für die Bildung eines 3-Cyclopentenons aus 1.3-Butadien und CO einen schwach exothermen Reaktionsverlauf ab ($\Delta G^{\ddagger} = -9 \pm 3$ kcal mol^{-1}, bei 25°C).
Die prinzipielle Realisierung einer einstufigen Cyclopentenonsynthese sollte daher, möglicherweise unter Beteiligung eines geeigneten Metallkatalysators, durchführbar sein.
Überraschenderweise führt die Reaktion von (η^4-1.3-Dien)-übergangsmetallkomplexen jedoch nur in solchen Ausnahmefällen zur Cyclopentenonbildung, in denen im Verlauf der Produktbildung entweder ein aromatisches System ausgebildet wird [7,8] oder aber das Kohlenmonoxid durch eine Lewis-Säure [8,9] eine zusätzliche Aktivierung erfährt.

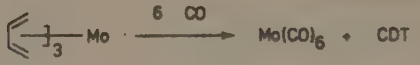




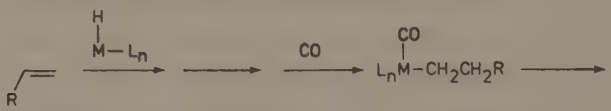
Die geringe Zahl beschriebener Beispiele, in denen eine Bildung von Cyclopentenonen aus 1.3-Dienen und Kohlenmonoxid beobachtet werden konnte, legt die Vermutung nahe, daß die

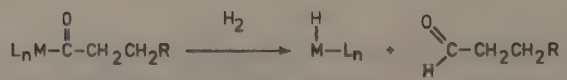
üblicherweise anzutreffenden Bindungsverhältnisse in (η^4-1.3-Dien)-übergangsmetallkomplexen nicht zu einer besonderen Aktivierung des olefinischen Liganden gegenüber Kohlenmonoxid führen. Tatsächlich weicht die Mehrzahl bekannter (η^4-1.3-Dien)-metallkomplexe der Carbonylierung ihres Liganden durch eine typische Verdrängungsreaktion unter Bildung von Metallcarbonylen aus[10,11]:





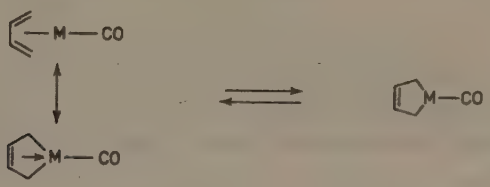
In wichtigen technischen Prozessen, wie der Reppe-Carbonylierung[12] oder der Hydroformylierung[13] wird die Verknüpfung olefinischer Substrate mit Kohlenmonoxid in einer mehrstufigen Reaktionsfolge realisiert, in deren Mittelpunkt die Insertion von Kohlenmonoxid in die Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung eines, unter den Reaktionsbedingungen aus dem Olefin und dem Metallkomplex gebildeten Metall-Alkyls steht.



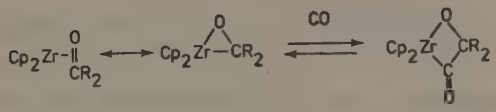


Es erscheint daher naheliegend, daß auch die Reaktion eines komplexierten konjugierten 1.3-Diens mit Kohlenmonoxid nur dann erfolgversprechend abläuft, wenn die Ausbildung eines hinreichend hohen σ-Charakters der Bindungen des Metallzentrums

zu den terminalen Kohlenstoffen des konjugierten 1.3-Dien-Liganden gewährleistet werden kann.
Die Verwirklichung solcher Bindungsverhältnisse kann prinzipiell entweder durch die verstärkte Beteiligung einer mesomeren σ^2,π -Resonanzstruktur oder durch eine echte Gleichgewichtsbeziehung eines (η^4-1.3-Dien)metallkomplexes mit einem Metallacyclopenten erreicht werden.



Rosenfeldt und *Kropp* [14] beobachteten, daß Metallkomplexe der Bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconium(II)-Einheit mit "side-on" koordinierten Aldehyd- und Ketonliganden eine Reaktivität besitzen, die eine Beschreibung als Metallaoxirane rechtfertigt. Der hohe σ-Komplexcharakter der untersuchten Zirconocenkomplexe spiegelt sich u.a. in einer raschen Bildung viergliedriger metallacyclischer CO-Insertionsprodukte wieder.



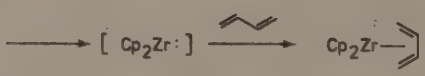
In der vorliegenden Arbeit soll daher überprüft werden, inwieweit durch Koordination an eine Bis(η^5-cyclopentadienyl)-zirconium(II)-Einheit auch eine Aktivierung von konjugierten 1.3-Dienen gegenüber Kohlenmonoxid erreicht werden kann.

2. Die Darstellung und Charakterisierung von Zirconocenkomplexen konjugierter 1.3-Diene

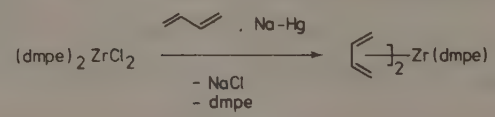
2.1 Darstellungsmöglichkeiten für 1.3-Dienkomplexe des Zirconocens

Ein einfaches Synthesekonzept zur Darstellung von (η^4-1.3-Dien)-übergangsmetallkomplexen beinhaltet die unmittelbare Verknüpfung eines koordinativ ungesättigten Metallfragmentes mit einem konjugierten Dien.

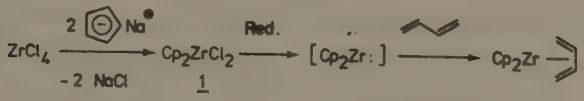
Eine entsprechende Synthese von (η^4-1.3-Dien)zirconocenkomplexen setzt allerdings voraus, daß das koordinativ ungesättigte, unbeständige Bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconium(II) ("Zirconocen") effizient "in situ" aus einem geeigneten Vorläufer generiert werden kann.



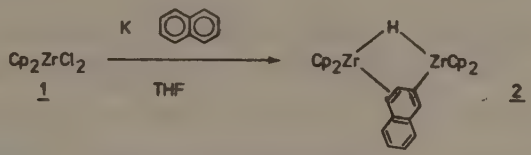
Wreford [15] beobachtete, daß (η^4-1.3-Dien)komplexe früher Übergangsmetalle durch Reduktion eines Metallhalogenids mit Natriumamalgam in Gegenwart eines Dienliganden zugänglich sind.



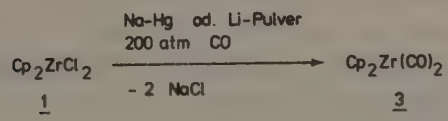
Zur Synthese von (η^4-1.3-Dien)zirconocenkomplexen bietet sich daher die Reduktion des aus Zirconiumtetrachlorid und Cyclopentadienyl-natrium in guten Ausbeuten darstellbaren Bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconiumdichlorids 1 in Gegenwart eines konjugierten 1.3-Diens an.



Pez [16] hatte bereits festgestellt, daß die Reduktion von 1 mit Kalium/Naphtalin in THF zur Bildung eines hydridverbrückten Olefinkomplexes 2 führt.



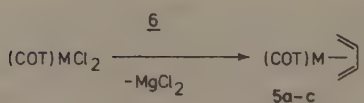
In Gegenwart von Kohlenmonoxid kann jedoch bei Verwendung von Natriumamalgam oder Lithium-Pulver als Reduktionsmittel nach Untersuchungen von *Demerseman* [17] und *Thomas* [18] das reaktive Metallocen in Form seines Dicarbonyls 3 abgefangen werden.



Ein alternativer Zugang zu Bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconium stellt die photochemisch induzierte, reduktive Eliminierung von Biphenyl aus Diphenylzirconocen 4 dar [19]. *Skibbe* [20] beobachtete, daß das bei der Photolyse von 4 gebildete Zirconocen als Bis(phosphit)-Addukt isoliert werden kann.

Die Erzeugung des kurzlebigen "freien" Zirconocens läßt sich umgehen, wenn es gelingt, die Chlorliganden des Zirconocendichlorids 1 sukzessive durch eine nucleophile Substitution gegen einen 1.3-Dienliganden zu ersetzen.
Als geeignete Nucleophile zur Synthese von (η^4-1.3-Dien)-komplexen aus Metallhalogeniden können, wie *Wilke* [21] erstmalig an der Synthese der COT-Komplexe 5a-c demonstrierte, magnesiumorganische Verbindungen eingesetzt werden, die aus einem konjugierten 1.3-Dien und aktiviertem Magnesium[22] zugänglich sind und die hinsichtlich ihrer Reaktivität 1.3-Dien-Dianionen ähneln.

6



5a-c

a: Ti, b: Zr, c: Hf

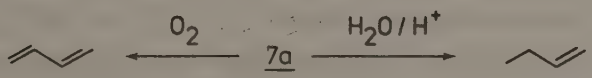
Die allgemeine Anwendbarkeit dieser Darstellungsmethode wurde durch die Synthese einer Reihe weiterer (η^4-1.3-Dien)-metallkomplexe aus Metallhalogeniden und 1.3-Endiylmagnesiumverbindungen in jüngster Zeit bestätigt[23].
Wir haben zur Darstellung von (η^4-1.3-Dien)zirconocenkomplexen die Umsetzung von (2-Buten-1.4-diyl)magnesium 6 mit Bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconiumdichlorid 1, sowie die Reduktion von 1 mit Lithium und die Photolyse von Diphenylzirconocen 4 in Gegenwart verschiedener konjugierter 1.3-Diene untersucht.

2.2 Synthese und Eigenschaften von (η^4-1.3-Butadien)zirconocenen

Die Umsetzung des Bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconiumdichlorids 1 mit (2-Buten-1.4-diyl)magnesium 6 kann bereits unter milden Bedingungen (T_R = - 20°C) an einer zunehmenden Rotfärbung der Reaktionsmischung erkannt werden. Nach geeigneter Aufarbeitung unterhalb von 0°C wird in 82%iger Ausbeute ein feinkristalliner, roter Feststoff (Fp. = 157-158°C) erhalten, der in aromatischen Solventien gut und in gesättigten Kohlenwasserstoffen nur mäßig löslich ist. Das Massenspektrum, Elementaranalyse, sowie die kryoskopische Molmassenbestimmung des bei Raumtemperatur in kristalliner Form thermisch stabilen Komplexes 7a bestätigen das Vorliegen eines monomeren 1 : 1 - Adduktes aus 1.3-Butadien und Bis(η^5-cyclopentadienyl)-zirconium der Zusammensetzung $C_{14}H_{16}Zr$.

$$\underset{\underline{1}}{Cp_2ZrCl_2} + \underline{6} \xrightarrow[-MgCl_2]{Et_2O\ ,\ -20°C} \underset{\underline{7a}}{Cp_2Zr(C_4H_6)}$$

7a reagiert mit Sauerstoff unter Freisetzung von 1.3-Butadien. Bei der Hydrolyse mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung wird als einziges organisches Produkt 1-Buten erhalten.



Das IR-Spektrum von 7a liefert keine Hinweise auf eine freie, unkomplexierte olefinische Doppelbindung. Dagegen belegen Absorptionen bei 3100 cm^{-1}, 1440 cm^{-1} und 1018 cm^{-1} die Anwesenheit einer gewinkelten Metalloceneinheit[24].

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von 7a (vgl. Abb. 1) wird das Zirconocenfragment durch ein Singulett bei δ = 4.80 für zehn äquivalente Cyclopentadienyl-Wasserstoffe und eine komplexierte 1.3-Butadien an drei Multipletts bei δ = 3.20 (m., 2H, H_{syn}), 2.90 (m., 2H, H_{meso}) und 1.20 (m., 2H, H_{anti}) erkannt.

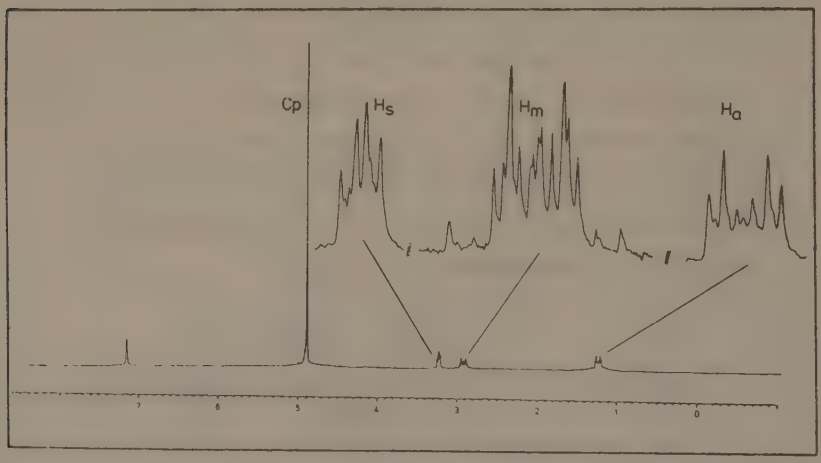


Abb.1 : 250 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 7a

Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt neben einer Absorption bei δ = 99.3 (d., $^1J_{CH}$ = 171 Hz) für die beiden Cyclopentadienyl-Liganden zwei Resonanzen bei δ = 95.8 (d., $^1J_{CH}$ = 152 Hz, -CH=) und δ = 59.0 (dd., $^1J_{CH}$ = 149/159 Hz, $=CH_2$) für den koordinierten 1.3-Butadienliganden von 7a.

Oberhalb 0°C unterliegt der Zirconocenkomplex 7a in Lösung einer thermisch induzierten Umlagerung, die ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung befolgt und die von der Anwesenheit weiterer konjugierter 1.3-Diene unabhängig ist.
Aus der ^{1}H-NMR-spektroskopisch bestimmten Geschwindigkeitskonstanten (T = 10.5°C, k = 1.85 · 10^{-5} s^{-1}) läßt sich für die Umlagerung von 7a eine Gibbs'sche Aktivierungsenergie von $\Delta G^{\neq}_{10.5°C}$ = 22.7 ± 0.3 kcal mol^{-1} ermitteln.
Bei Raumtemperatur bildet 7a in Lösung mit seinem Umlagerungsprodukt 8a eine Gleichgewichtsmischung, in der 7a und 8a im Verhältnis 45 : 55 vorliegen. Durch Bestrahlung unterhalb von 0°C (Philips HPK 125, Pyrex) kann das Umlagerungsprodukt 8a quantitativ in 7a zurückverwandelt werden. Im UV-Spektrum von 8a führt die photochemisch induzierte Umlagerung in das Ausgangsprodukt 7a zum Verschwinden eines langwelligen Absorptionsmaximums bei $\lambda_{max.}$ = 430 nm (ϵ = 875) zugunsten einer neuen Absorption deutlich kürzerer Wellenlänge ($\lambda_{max.}$ = 365 nm) für den 1.3-Butadien-zirconocenkomplex 7a.

$$\underline{7a} \underset{(\lambda = 430\,nm)}{\overset{(\lambda = 365\,nm)}{\rightleftharpoons}} \underline{8a}$$

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 8a (60 MHz, T = - 53°C, Toluol-d_8) enthält je ein Singulett bei δ = 5.33 und 4.78 für zwei chemisch inäquivalente Cyclopentadienyl-Liganden, sowie ein Multiplett bei δ = 4.85 für die meso-Wasserstoffe eines komplexierten 1.3-Butadien-Liganden. Die syn- bzw. antiständigen Wasserstoffe des Diens geben Anlaß zu zwei weiteren

Multipletts bei δ = 3.15 und -0.70. Im ^{13}C-NMR-Spektrum von 8a werden für das an die Zirconoceneinheit koordinierte 1.3-Butadien Resonanzen bei δ = 112.1 (d., $^{1}J_{CH}$ = 156 Hz, -CH=) und 49.6 (t., $^{1}J_{CH}$ = 144 Hz, $=CH_2$) beobachtet.

Auf Grund ihrer NMR-Spektren können 7a und 8a als isomere (η^4-1.3-Butadien)zirconocenkomplexe angesprochen werden, die sich nach Ausschluß oligomerer oder allylischer Strukturen durch die Molmassenbestimmung sowie die spektralen Daten ausschließlich durch die relative räumliche Anordnung des 1.3-Dienliganden zum Zirconocenfragment voneinander unterscheiden. Ein Vergleich der spektralen Parameter von 8a mit den registrierten Daten einer Reihe bekannter (s-cis- η^4-1.3-Dien)übergangsmetallkomplexe (s. Kap. 2.4) legt nahe, daß in 8a der komplexierte 1.3-Butadien-Ligand in der üblicherweise beobachteten s-cis-Konformation an eine Zirconoceneinheit koordiniert ist. Für den unter kinetischer Kontrolle gebildeten Komplex 7a können im Einklang mit den NMR-Daten à priori zwei alternative molekulare Geometrien in Betracht kommen, die sich entweder durch ein quadratisch-planar koordinierendes Zentralatom oder durch einen, in seiner Geometrie deutlich von der s-cis-Konformation abweichenden 1.3-Butadien-Liganden auszeichnen. Gegen eine quadratisch-planare Koordinationssphäre sprechen jedoch sowohl theoretische Befunde[26] als auch spektroskopische Ergebnisse[27], wonach die gewinkelten Metallocene der neutralen d^0-d^2-Elemente ausnahmslos eine pseudotetraedrische Geometrie favorisieren.

Andererseits sind (η^4-1.3-Dien)metallkomplexe mit s-trans-fixierten 1.3-Dien-Liganden äußerst selten und ausschließlich auf solche Systeme beschränkt, die zur Komplexierung ihres Liganden mindestens zwei oder mehr koordinierende Metallatome zur Verfügung stellen können[28].

Es war daher notwendig, die molekulare Geometrie von 7a durch eine Röntgenstrukturanalyse zu klären.

Aus der Gleichgewichtsmischung 7a ⇄ 8a kristallisiert 7a in einer toluolischen Lösung beim Abkühlen von Raumtemperatur auf - 40°C bevorzugt aus. Durch fraktionierte Kristallisation konnten so etwa 2-3 mm große, monokline dunkelrote Einkristalle von 7a erhalten werden, die zur Röntgenbeugung geeignet waren. Abb. 2 gibt das Resultat der Strukturverfeinerung wieder.

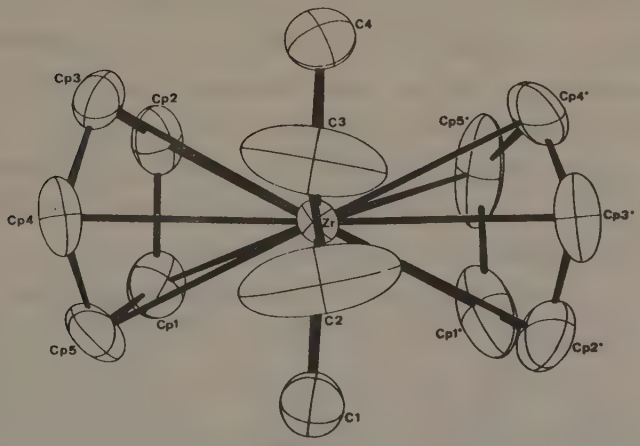


Abb.2 : ORTEP - Darstellung der molekularen Geometrie von 7a

In einer pseudotetraedrischen Koordinationssphäre des zentralen Zirconiumatoms liegt der nahezu linear angeordnete 1.3-Butadien-Ligand in einer Ebene, welche die um 126° (Cp-Zr-Cp) abgewinkelte Metalloceneinheit halbiert. Die Abstände der terminalen Kohlenstoffatome C_1 und C_4 des 1.3-Butadien-Liganden vom Zentralatom betragen 2.473 Å (Zr-C_1) und 2.481 Å (Zr-C_4), während C_2 und C_3 nur 2.323 Å (Zr-C_2) und 2.339 Å (Zr-C_3) vom Zirconium entfernt sind. Obgleich die exakte Ermittlung einiger Bindungsabstände und -winkel durch die hohe thermische Bewegung der zentralen Kohlenstoffatome des Diens im Kristall beeinträchtigt wird, ist die Konformation des an der Zirconoceneinheit koordinierten 1.3-Butadien-Liganden eindeutig als "s-trans" zu bezeichnen. Unseres Wissens stellt Bis(η^5-cyclopentadienyl)(s-trans-η^4-1.3-Butadien)zirconium, 7a, somit das erste Beispiel eines einkernigen Übergangsmetallkomplexes dar, dessen konjugierter 1.3-Dien-Ligand mit beiden Doppelbindungen in seiner s-trans-Konformation an ein Metallatom gebunden ist. Die zur beobachteten Gleichgewichtsbeziehung 7a $\rightleftharpoons$ 8a führende Umlagerung kann daher naheliegend als s-trans/s-cis-Isomerisierung eines η^4-gebundenen 1.3-Butadien-Liganden an einer Bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconium-Einheit beschrieben werden.

7a 8a

Auch das Decamethylzirconocendichlorid 9 reagiert mit (2-Buten-1.4-diyl)magnesium 6 bei Raumtemperatur sauber unter Bildung eines einheitlichen 1.3-Butadien-Komplexes 10a und Magnesiumchlorid ab.

$$\underset{\underline{9}}{(C_5Me_5)ZrCl_2} \xrightarrow[-\,MgCl_2]{\underline{6}\,,\,RT\,,\,Toluol} \underset{\underline{10a}}{(C_5Me_5)Zr(C_4H_6)}$$

10a gibt sich im ^{1}H-NMR-Spektrum (vgl. Abb. 3) durch ein Singulett bei δ = 1.64 für die zehn Methylgruppen der Metalloceneinheit, sowie drei Multipletts bei δ = 2.71 (m., 2H H_{anti}), 2.10 (m., 2H, H_{meso}) und 1.17 (m., 2H, H_{syn}) für einen komplexgebundenen 1.3-Butadien-Liganden zu erkennen.

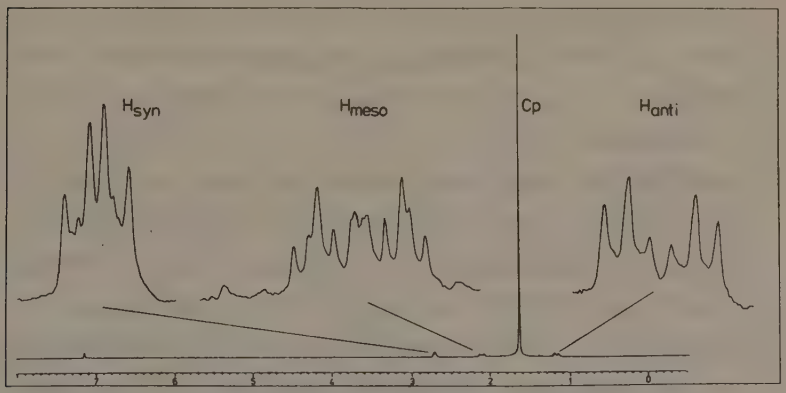


Abb. 3 : 250 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 10a , RT, Benzol-D_6

Im ^{13}C-NMR-Spektrum werden für das komplexierte 1.3-Butadien zwei Resonanzen bei δ = 101.8 (d., $^1J_{CH}$ = 147 Hz, C_2/C_3) und 66.2 (dd., $^1J_{CH}$ = 154/142 Hz, C_1/C_4) beobachtet. Das Decamethylzirconocenfragment führt darüberhinaus zu

Absorptionen bei δ = 109.8 (s.,-Cp) und 11.6 (q., $^1J_{CH}$ = 126 Hz, Cp-CH_3).

Ein Vergleich der spektralen Daten des (s-trans-η^4-1.3-Butadien)-zirconocens 7a mit 10a legt nahe, auch 10a als (s-trans-η^4-1.3-Butadien)decamethylzirconocen zu beschreiben.

10a ist im Gegensatz zu 7a auch in Lösung hinsichtlich einer thermischen Isomerisierung erstaunlich stabil. Beim Erwärmen von 10a in Toluol konnten wir erst oberhalb 130°C ^{13}C-NMR-spektroskopische Hinweise auf die mögliche Bildung eines s-cis-Isomeren 10b erhalten [10b, C_6D_6, RT : δ = 119.5 und 119.4 (s.,Cp), 56.5 (dd., $^1J_{CH}$ = 150/145 Hz , =CH_2), 11.8 und 12.0 (q.,-CH_3).]

Als alternative Darstellungsmöglichkeiten von (η^4-1.3-Butadien)-zirconocenkomplexen untersuchten wir im weiteren Verlauf der Arbeit ebenfalls die Photolyse von Diphenylzirconocen 4 und die Reduktion von Zirconocendichlorid 1 in Gegenwart von 1.3-Butadien.

Sowohl bei der Bestrahlung einer toluolischen Lösung von 4 in Gegenwart äquimolarer Mengen 1.3-Butadiens bei - 30°C, als auch bei der Umsetzung einer Suspension von 1 mit Lithium/1.3-Butadien in Ether unterhalb von - 60°C wird zunächst ausschließlich der (s-trans-η^4-1.3-Butadien)zirconocen-Komplex 7a gebildet. Verzichtet man auf eine mögliche Isolierung des reinen s-trans-Isomeren 7a, so wird nach entsprechender Aufarbeitung bei Raumtemperatur jeweils wieder eine 45 : 55 - Gleichgewichtsmischung der Isomeren 7a/8a erhalten.

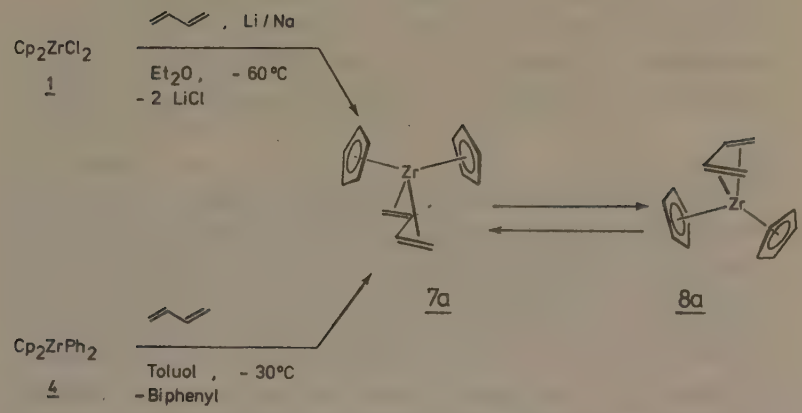


Abb. 4 : Alternative Darstellungsmöglichkeiten für den (s-trans-η-1.3-butadien)zirconocen-Komplex 7a

Trotz des praktisch quantitativen Reaktionsverlaufes besitzt die photochemische Darstellungsmethode der (η^4-1.3-Butadien)-zirconocen-Komplexe 7a/8a gewisse Nachteile. Neben der in erster Linie aus apparativen Gründen begrenzten Größe der Ansätze führt die Abtrennung des in stöchiometrischen Mengen gebildeten Biphenyls vom Produkt durch fraktionierte Kristallisation zu einer erheblichen Ausbeuteminderung. Demgegenüber läßt sich 1 in Mengen bis zu 30 g als Suspension in Ether in Gegenwart von Lithium und 1.3-Butadien zur Reaktion bringen. Nach wenig aufwendiger Aufarbeitung kann die Isomerenmischung 7a/8a in 73%iger Ausbeute (bez. auf 1) isoliert werden.

Obwohl im freien 1.3-Butadien die s-trans-Konformation um etwa 3 kcal mol^{-1} gegenüber der s-cis-Konformation begünstigt ist[29], nehmen komplexierte 1.3-Diene in (η^4-1.3-Dien)-

übergangsmetall-Komplexen fast ausnahmslos[28] eine s-cis-Konformation ein. Die Bildung und Isomerisierung eines (s-trans-η^4-1.3-Butadien)zirconocen-Komplexes stellt daher einen überraschenden und unerwarteten experimentellen Befund dar.

Berücksichtigt man die Ergebnisse theoretischer Überlegungen[26,27], wonach die zur Bindungsbildung befähigten d-Orbitale im speziellen Fall der gewinkelten Metallocene ausschließlich in der, den Cp-Zr-Cp-Winkel halbierenden Ebene lokalisiert sind, so kann die bevorzugte s-trans-Konformation des 1.3-Butadien-Liganden in 7a und 10a bei grober Betrachtungsweise an einem Modell durch die vorteilhafteren Orbitalwechselwirkungen des quasi linear angeordneten, verzerrt s-trans-koordinierten Dien-Liganden gegenüber der üblicherweise beobachteten s-cis-Konformation verständlich gemacht werden.

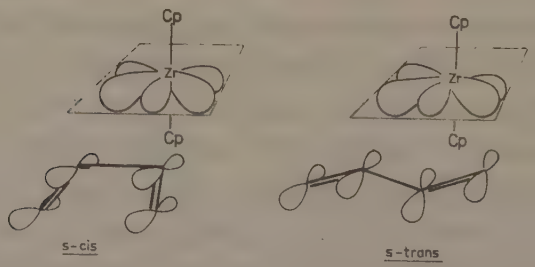
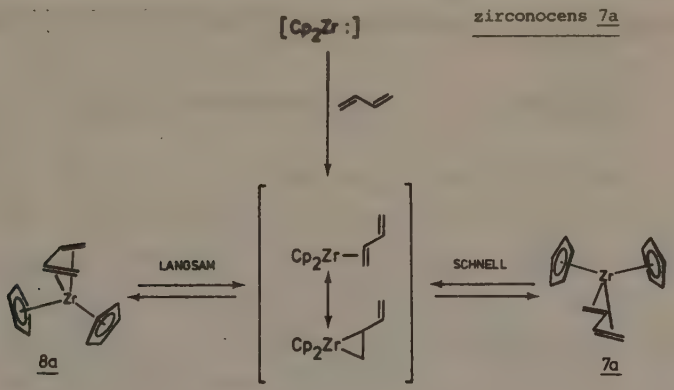


Abb. 5 : Orbitalwechselwirkungen: s-cis versus s-trans-Koordination

Unabhängig von der Wahl des synthetischen Zugangs wird zunächst unter kinetischer Kontrolle die Bildung des (s-trans-η^4-1.3-Butadien)zirconocens 7a beobachtet. Aus der nachfolgenden Gleichgewichtseinstellung 7a $\rightleftarrows$ 8a resultiert stets die gleiche Isomerenmischung (45 : 55).
Wir nehmen daher an, daß der Bildung des Zirconocenkomplexes 7a die Bildung eines kurzlebigen, koordinativ ungesättigten η^2-Olefin-Komplexes 11 vorausgeht, der gleichzeitig ein attraktives Intermediärprodukt der reversibelen, intramolekularen s-trans/s-cis-Isomerisierung 7a $\rightleftarrows$ 8a darstellt (Schema 1).

Schema 1 : Zur Bildung und Isomerisierung des (s-trans-η^4-1.3-butadien)-zirconocens 7a

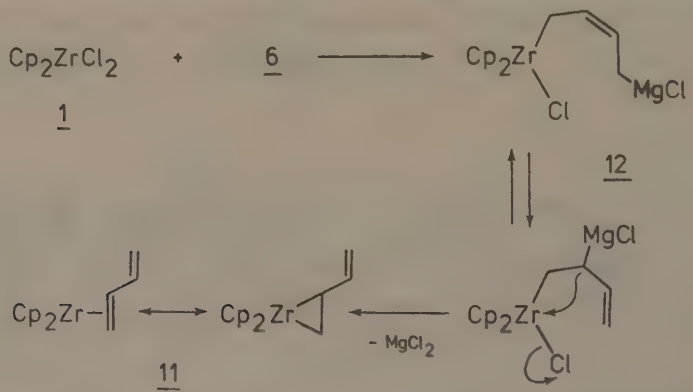


8a 11 7a

Aus einer raschen Gleichgewichtseinstellung des (η^2-Butadien)-zirconocen-Komplexes 11 erklärt sich die unter kinetisch kontrollierten Bedingungen bevorzugte Bildung von 7a. Die thermisch induzierte Isomerisierung von 7a ergibt sich als

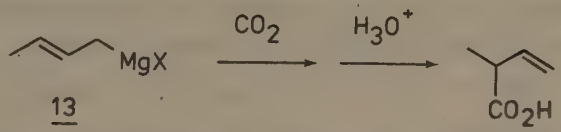
Konsequenz einer wesentlich langsameren Gleichgewichtseinstellung des Intermediärproduktes 11 mit dem (s-cis-η^4-1.3-Butadien)zirconocen 8a.

Die Annahme der Bildung eines intermediären (η^2-Butadien)-zirconocen-Komplexes erscheint im Gegensatz zur Reaktion des "in situ" generierten, freien Zirconocens mit 1.3-Butadien bei der Umsetzung von Zirconocendichlorid 1 mit (2-Buten-1,4-diyl)magnesium 6 auf den ersten Blick weniger offensichtlich. Nimmt man jedoch an, daß im Verlauf der Reaktion von Zirconocendichlorid 1 mit 6 zunächst eine bimetallische Grignard-Verbindung 12 gebildet wird, so steht mit dem nucleophilen Angriff des internen allylischen Kohlenstoffes von 12 ein plausibeler Reaktionsweg zur Bildung von 11 zur Verfügung.



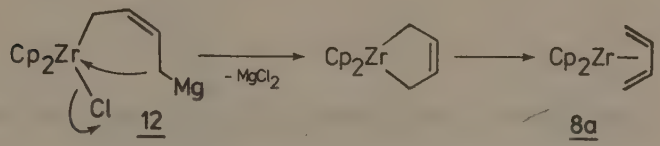
Ein solcher Mechanismus steht im Einklang mit der Beobachtung, daß Crotylmagnesiumverbindungen unter kinetischer Kontrolle mit Elektrophilen stets am internen Kohlenstoff ihres allylischen Systems reagieren[30]. So führt beispielsweise die Carboxylierung

der Grignard-Verbindung 13 ausschließlich zur 2-Methyl-3-buten-carbonsäure[31].



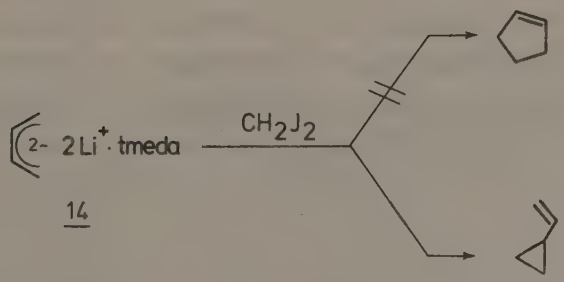
13

Ein alternativer nucleophiler Angriff des terminalen allylischen Kohlenstoffes von 12 auf das zentrale Metallatom hätte die Bildung eines Metallacyclopentens zur Folge gehabt, welches an einer raschen Isomerisierung zum (s-cis-η^4-1.3-Butadien)-zirconocen 8a erkannt worden wäre.



12 8a

Die von uns tatsächlich beobachtete primäre Bildung des (s-trans-η^4-1.3-Butadien)zirconocens 7a widerspricht einem solchen Reaktionsverlauf und bestätigt Ergebnisse von *Bates* [32], der ebenfalls die bevorzugte Bildung des jeweils kleineren von zwei möglichen Ringsystemen bei der Reaktion des 1.3-Butadien-Dianions 14 mit Dijodmethan beobachtete.



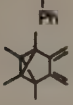
14

Legt man dem (2-Buten-1.4-diyl)magnesium eine, dem delokalisierten Dicarbanion 14 vergleichbare Reaktivität zugrunde, so erscheint auch bei der Umsetzung von Zirconocendichlorid 1 mit 6 die Annahme eines intermediären η^2-Olefin-Komplexes auf dem Wege der Bildung des (s-trans-η^4-1.3-Butadien)zirconocens 7a als sinnvoll.
Für die Existenz eines koordinativ ungesättigten (η^2-Butadien)-zirconocens sprechen neben dem dem intramolekularen Verlauf der thermisch und photochemisch induzierten s-trans/s-cis-Isomerisierung (vgl. Schema 1) desweiteren Resultate von Abfangversuchen, die in Kap.3.5. und 3.6 beschrieben werden.

2.3 Zur Synthese substituierter (η^4-1.3-Dien)zirconocene

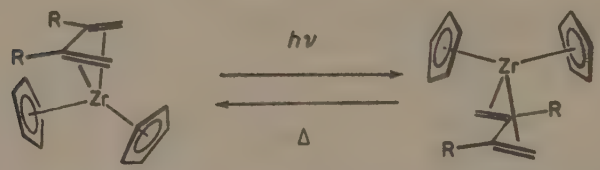
Neben den isomeren s-trans- bzw. s-cis- (η^4-1.3-Butadien)-zirconocen-Komplexen 7a/8a und dem (s-trans-η^4-1.3-Butadien)-decamethylzirconocen 10akonnten wir durch photochemisch induzierte, reduktive Eliminierung von Biphenyl aus Diphenylzirconocen 4 (Methode B) bzw. durch Reduktion von Zirconocendichlorid 1 mit Lithium-Pulver (Methode C) in Gegenwart verschiedener offenkettiger und cyclischer, konjugierter 1.3-Diene eine Reihe von Zirconocenkomplexen mit substituierten 1.3-Dien-Liganden synthetisieren (Tabelle 1) .

Tabelle 1 : Übersicht über die verwendeten Methoden und Ausbeuten der Synthesen von (η^4-1.3-Dien)zirconocen-Komplexen

Verbdg.	Ligand	Methode [a.]	Ausbeute [b.]
7a/8a [c.]		A, B, C	50 - 83
10a [d.]		A	83
8b		B, C	58 - 81
8c		B	54
8d		B	50
8e		B, C	63
8f [e.]		B	68
8g		B	36

a.) A: via (2-Buten-1.4-diyl)magnesium, B: Cp_2ZrPh_2/Photolyse, C: Cp_2ZrCl_2/Li. b.) isolierte Ausbeute in % d.Th. bezogen auf den metallorganischen Vorläufer. c.) Gleichgewichtsmischung 7a/8a. d.) (s-trans- η^4-1.3-butadien)decamethylzirconocen. e.) Für die Überlassung des Dienliganden danken wir Herrn Prof. P. Vogel, Lausanne.

Im Gegensatz zu den Zirconocenkomplexen 8d-g, in denen der konjugierte 1.3-Dien-Ligand jeweils durch ein cyclisches System in der s-cis-Konformation fixiert ist, führt die Photolyse von Lösungen des (s-cis-η^4-2.3-Dimethylbutadien)- und des (s-cis-η^4-2.3-Diphenylbutadien)zirconocens 8b bzw. 8c bei hinreichend tiefen Temperaturen zur Bildung von entsprechenden (s-trans-η^4-1.3-Dien)zirconocen-Komplexen 7b und 7c, die an ihren charakteristischen ^{1}H-NMR-Spektren (s. Tab.5, Kap. 2.4) erkannt werden können.



8 7

R = CH_3 (b), Ph (c)

Die im Falle des (s-trans-η^4-2.3-Diphenylbutadien)zirconocens 7c besonders eindrucksvoll visuell an einem Farbwechsel von tiefgrün nach blutrot verfolgbare thermisch induzierte Umlagerung 7c → 8c gehorcht ebenso wie die Isomerisierung 7b → 8b einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Aus einer Gegenüberstellung der ^{1}H-NMR-spektroskopisch ermittelten Aktivierungsbarrieren der beobachteten Umlagerungen 7 → 8 wird eine signifikante Substituentenabhängigkeit deutlich (Tabelle 2).

Tabelle 2 : Gleichgewichtslage und Aktivierungsenergien der Umlagerung von (s-trans- und s-cis- η^4-1.3-Dien)zirconocen-Komplexen

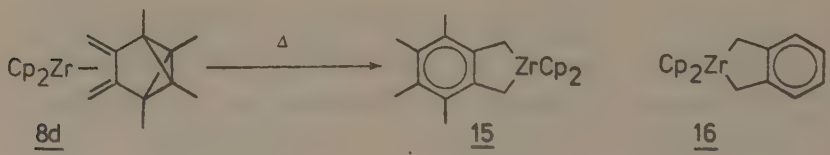
Verbg.	$T_{Uml.}$ a.)	$\Delta G_T^{\neq}$ b.)	s-cis/s-trans-Verhältnis (8 / 7) c.)
7b	- 14.0	19.6	100 : 0
7c	5.0	21.0	100 : 0
7a	10.5	22.7	55 : 45
7d [33]	- d.)	-	40 : 60
7e [33]	- d.)	-	5 : 95

a.) in °C, b.) $\pm$ 0.3 kcal mol^{-1}, bestimmt durch ^{1}H-NMR-Spektroskopie c.) bei 25°C in Benzol-D_6, d.) 7d: (s-trans- η^4-2.4-Hexadien)zirconocen, 7e: (s-trans- η^4-1.4-Diphenylbutadien)zirconocen, Aktivierungsbarriere der Umlagerung wurde nicht bestimmt.

Offensichtlich wird die relative Stabilität der Isomeren 7 und 8 merklich durch Methyl- bzw. Phenylsubstituenten an den internen Kohlenstoffen C_2 und C_3 des Diengerüstes beeinflußt. Während im Falle des unsubstituierten 1.3-Butadien-Liganden bei Raumtemperatur der (s-cis-η^4-1.3-Butadien)zirconocen-Komplex 8a und sein korrespondierendes s-trans-Isomeres 7a noch annähernd gleich populiert sind (55 : 45) ist bei 25°C in Lösung das Gleichgewicht 7b $\rightleftharpoons$ 8b bzw. 7c $\rightleftharpoons$ 8c praktisch vollständig zugunsten der (s-cis-η^4-1.3-Dien)zirconocene 8b und 8c verschoben. Methyl- bzw- Phenylgruppen an den Kohlenstoffen

C_1 und C_4 des Dien-Liganden (vgl. 7d und 7e) begünstigen hingegen die Stabilität der s-trans-Isomeren.

Mit Ausnahme des (1.2.5.7-Tetramethyl-3.4-dimethylentricyclo-[3.1.0.0 $^{2.6}$]hexan)zirconocens 8d sind alle (s-cis-η^4-1.3-Dien)-zirconocen-Komplexe auch bei längerem Erhitzen in Lösung stabil. Die Thermolyse von 8d führt jedoch in einer Reaktion erster Ordnung (T = 125.8°C, k = 2.579 · 10^{-4} s^{-1} , $\Delta G_T^{\ddagger}$ = 30.1 ± 0.1 kcal mol^{-1}) glatt zur Bildung des 4.5.6.7-Tetramethyl-bis(η^5-cyclopentadienyl)-2-zirconaindans 15, für dessen unsubstituierten Grundkörper 16 eine metallacyclische Struktur durch Röntgenbeugung gesichert ist[34].



8d 15 16

15 gibt sich im ^{1}H-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur durch ein Singulett für beide Cyclopentadienyl-Liganden (δ = 5.40, s., 6H) sowie zwei Singuletts für die Methylgruppen (δ = 2.43, s., 6H und 1.82, s., 6H) und eine weitere Resonanz für die $-CH_2-$ Gruppen (δ = 2.40, s., 4H) zu erkennen.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum von 15 ist die $^1J_{CH}$-Kopplungskonstante der $-CH_2-$Einheiten gegenüber den vergleichbaren, terminalen Dienkohlenstoffen C_1 und C_4 in 8d um 12 Hz auf $^1J_{CH}$ = 131 Hz deutlich erniedrigt (vgl. auch Tab.4, S.29).

2.4. Die NMR-spektroskopische Charakterisierung von (s-trans)- und (s-cis-η^4-1.3-Dien)zirconocen-Komplexen

Neben der Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle hat sich die kernresonanzspektroskopische Charakterisierung zur Identifizierung von (s-trans)- und (s-cis-η^4-1.3-Dien)zirconocen-Komplexen als nützlich erwiesen.

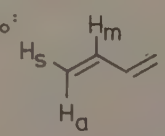
Im ^{1}H-NMR-Spektrum führt die Komplexierung des s-cis-Konformeren eines konjugierten 1.3-Diens an das Zirconocenfragment zu den üblicherweise in (η^4-1.3-Dien)übergangsmetall-Komplexen beobachteten großen Differenzen der chemischen Verschiebungen für die syn-, anti- und meso-Wasserstoffe des 1.3-Dien-Liganden[35]. Für die chemisch inäquivalenten Cyclopentadienyl-Liganden werden jeweils zwei bis zu 0.5 ppm voneinander getrennte Resonanzlinien beobachtet.

Tabelle 3 stellt ausgewählte ^{1}H-NMR-Daten der in dieser Arbeit synthetisierten (s-cis-η^4-1.3-Dien)zirconocen-Komplexe 8a-g (a: 1.3-Butadien, b: 2.3-Dimethyl-1.3-butadien, c: 2.3-Diphenyl-1.3-butadien, d: 1.2.5.6-Tetramethyl-3.4-dimethylentricyclo[3.1.0.0$^{2.6}$]hexan, e: 3.4-Dimethylenbicyclo[2.2.1]heptan, f: 3.4-Dimethylenbicyclo[2.2.2]octan, g: 1.2-Dimethylencyclobutan) einigen Literaturbeispielen gegenüber.

Tabelle 3 : Vergleich ausgewählter ^{1}H-NMR-Daten von s-cis-η^4-1.3-Dienkomplexen

Verbd.	Ligand	LM a.)	T b.)	Cp	H_s c.)	H_m c.)	H_a c.)	$^2J_{gem}$ d.)
1.3-Butadien[34a] (unkomplex.)		C_6D_6	25	-	5.05	6.26	5.16	1.7
8a		C_7D_8	-53	5.33/4.78	3.15	4.85	-0.70	-
8b		C_7D_8	-65	5.49/5.10	3.27	-	-0.61	9.7
8c		$CHFCl_2$	-129	6.18/5.83	5.58	-	-0.18	10.5
8d		C_7D_8	-50	5.62/5.26	3.58	-	0.04	11.0
8e		C_6D_6	25	5.44/5.14	2.81	-	-0.33	10.6
8f		$CHFCl_2$	-140	6.05/5.71	3.05	-	0.25	10.4
8g		C_7D_8	-67	5.19/4.90	2.85	-	0.24	10.5
COT-Zr(C_4H_6) [35d]		C_7D_8	30	-	2.60	4.31	0.45	10.5
Mo(C_4H_6)$_3$ [35d]		C_7D_8	30	-	1.50	4.52	0.37	4.1
(CO)$_3$Fe(C_4H_6) [35d]		C_6D_6	30	-	1.90	5.37	0.22	2.9
CpRh(C_4H_6) [36]		$CDCl_3$	25	5.27	2.45	4.92	0.34	-
(dmpe)Zr(C_4H_6)$_2$ [35c]		C_6D_6	30	-	1.42	5.36	-0.20	-
$Os_2(CO)_{10}(C_4H_6)$ [36]		C_6D_6	30	-	2.32	5.26	0.49	-

a.) Lösungsmittel, b.) Meßtemperatur in °C, c.) chemische Verschiebung in ppm, δ-Skala rel. TMS, H_{syn}, H_{anti}, H_{meso}:
d.) gem. Kopplungskonstante $H_{syn}H_{anti}$ in Hz.



Neben den charakteristischen chemischen Verschiebungen für den koordinierten Dien-Liganden können als auffallendes Charakteristikum von (s-cis-η^4-1.3-Dien)zirconocen-Komplexen die ungewöhnlich großen Werte der Kopplung terminaler Methylenwasserstoffe von $^2J_{gem}$= 10-11 Hz festgestellt werden.
Auch im ^{13}C-NMR-Spektrum macht sich die Komplexierung einer 1.3-Dieneinheit durch eine erhebliche Verschiebung der Kohlenstoffresonanzen bemerkbar (s.Tab.4). Im Vergleich zum freien 1.3-Butadien[37] ist eine deutliche Hochfeldverschiebung, insbesondere der terminalen Kohlenstoffe des s-cis-fixierten Liganden, sowie eine um bis zu 23 Hz erniedrigte $^1J_{CH}$-Kopplungskonstante für die Dientermini bemerkenswert[38].

Tabelle 4 : Ausgewählte ^{13}C-NMR-Daten von s-cis-η^4-1.3-Dien)metall-Komplexen

Verbg. a.)	Cp b.)	$C_{1,4}$ b.)	$C_{2,3}$ b.)	$^1J_{CH}$ c.)
1.3-Butadien[37]	-	117.7	138.1	158
8a	102.2	49.0	112.0	144
8b	103.5	55.5	120.0	140
8c	107.5	63.5	144.3	138
8d	103.3	42.8	112.2	143
8e	105.2/102.4	40.1	124.2	135
8f	105.0	45.2	126.1	135
15 d.)	107.2	48.8	-	131
$(CO)_3Fe(C_4H_6)$[39]	-	40.5	85.5	161/156
$(dmpe)_2Zr(C_4H_6)_2$[35c]	-	39.1	105.6	146
$Mo(C_4H_6)_3$[35d]	-	41.4	102.2	155

Legende zur Tabelle s. nächste Seite.

a.) Liganden vgl. Tab.3, b.) chem. Verschiebung in ppm rel. C_6D_6 bei 30°C, c.) Kopplungskonstante der terminalen $H_2C=$ —Gruppe der fixierten Dieneinheit $\pm$ 1.5 Hz, d.) Bis(η^5-cyclopentadienyl)-1.2.5.6-tetramethyl-2-zircona-indan.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum unterscheiden sich die (s-trans-η^4-1.3-Dien)-zirconocen-Komplexe von ihren s-cis-Isomeren durch ein temperatur-invariantes Singulett für die beiden chemisch äquivalenten Cyclopentadienyl-Liganden, sowie eine ausgeprägte Hochfeld-verschiebung der meso- und Tieffeldverschiebung der anti-Wasserstoffe der Dientermini. Die chemische Verschiebung der syn-Wasserstoffe verändert sich hingegen nur geringfügig.
Im Gegensatz zu den s-cis-Isomeren beträgt die geminale Kopplungs-konstante der terminalen $=CH_2$-Gruppe des s-trans-fixierten Diens nur noch $^2J_{HH}$(gem.) = 4-5 Hz (Tabelle 5).

Tabelle 5 : Ausgewählte ^{1}H-NMR-Daten von (s-trans- η^4-1.3-Dien)zirconocenen

Verbg.[a.]	LM[b.]	T[c.]	Cp[d.]	H_s[d.]	H_m[d.]	H_a[d.]	$^2J_{HH}$[e.]
7a	C_7D_8	-53	4.80	3.20	2.90	1.20	-[g.]
7b	C_7D_8	-64	4.83	3.75	-	1.43	4.4
7c	C_7D_8	-29	5.39	5.10	-	3.25	5.0
10a[f.]	C_6D_6	-25	1.64	2.71	2.10	1.17	-[g.]

a.) Liganden vgl. Tab.3, b.) Lösungsmittel, c.) Meßtemperatur in °C, d.) chem. Verschiebung in ppm rel. TMS, δ-Skala, e.) geminale Kopplungskonstante H_s,H_a in Hz, f.) 10a: (s-trans- η^4-1.3-butadien)decamethylzirconocen, g.) nicht bestimmt.

Die s-trans-Konformation des koordinierten 1.3-Butadien-Liganden führt im ^{13}C-NMR-Spektrum von 7a (Abb.6) zu einer Verringerung der Differenzen der chemischen Verschiebungen interner und terminaler Kohlenstoffe gegenüber dem s-cis-Isomeren 8a, sowie zur Erhöhung der $^{1}J_{CH}$-Kopplungskonstanten der terminalen Kohlenstoffe C_1 und C_4 (δ = 95.8, d., $^{1}J_{CH}$ = 152 Hz, C_2/C_3 und δ = 59.0, dd., $^{1}J_{CH}$ = 149/159 Hz, C_1/C_4).

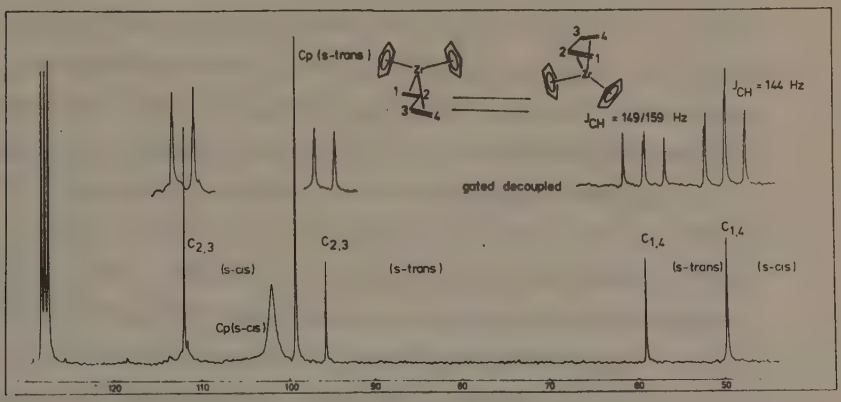


Abb. 6 : 62.9-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum der Gleichgewichtsmischung 7a ⇄ 8a, Benzol-D_6 , RT.

Ähnliche spektrale Parameter werden auch für den (s-trans-η^4-1.3-Butadien)decamethylzirconocen-Komplex 10a (Abb.7) beobachtet.

Die in den Tabellen 3-5 dargestellten Daten verdeutlichen, daß (s-cis)- und (s-trans-η^4-1.3-Dien)zirconocen-Komplexe auf Grund ihrer charakteristischen Absorptionsmuster im ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektrum leicht spektroskopisch differenziert werden können.

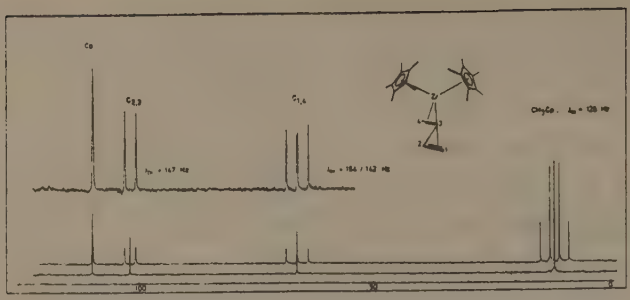


Abb. 7 : 62.9 MHz-^{13}C-NMR-Spektrum von 10a, Benzol-D_6, RT

Dabei ist es überraschend, daß sich die (s-trans-η^4-1.3-Dien)-zirconocen-Komplexe 7a-c und 10a trotz ihres ungewöhnlichen, gemeinsamen Strukturmerkmals hinsichtlich einiger ihrer spektroskopischen Eigenschaften eher der Mehrzahl bekannter (η^4-1.3-Dien)-übergangsmetallkomplexe ähneln als ihre s-cis-Isomeren[38,40]. So kann insbesondere aus der größeren $^1J_{CH}$-Kopplungskonstanten der terminalen CH-Bindungen, sowie der gegenüber ihren s-cis-Isomeren wesentlich erniedrigten geminalen Kopplungskonstanten $^2J_{HH}$ der Dien-CH_2-Gruppen auf einen höheren olefinischen π-Charakter des s-trans-konfigurierten Dien-Liganden geschlossen werden[38]. Der vergleichsweise ausgeprägtere Charakter einer Zr(II)-Verbindung wird ebenfalls durch eine einheitliche Hochfeldverschiebung der ^{1}H-NMR-Resonanzen der Cyclopentadienyl-Liganden der (s-trans-η^4-1.3-Dien)zirconocen-Komplexe dokumentiert.

Demgegenüber deuten signifikant erniedrigte $^1J_{CH}$-Kopplungskonstanten im Einklang mit ungewöhnlich großen geminalen $^2J_{HH}$-Kopplungen an den Dientermini von 8a-f auf einen stärkeren σ-Charakter der terminalen Metall-Kohlenstoff-Bindungen in (s-cis-η^4-1.3-Dien)-zirconocen-Komplexen.

Ein weiteres ungewöhnliches Charakteristikum von (s-cis-η^4-1.3-Dien)zirconocenen stellt die Temperaturabhängigkeit der kernresonanzspektroskopischen Absorptionssignale dar.

2.5 Das dynamische Verhalten der (s-cis-η^4-1.3-Dien)-zirconocen-Komplexe in Lösung

Die Komplexierung des 1.2.5.6-Tetramethyl-3.4-dimethylentricyclo-[3.1.0.0$^{2.6}$]hexans an eine Zirconoceneinheit führt im ^{1}H-NMR-Spektrum des (s-cis-η^4-1.3-Dien)zirconocens 8d (Abb.8) unterhalb von - 50°C zur Beobachtung zweier chemisch verschiedener Cyclopentadienyl-Gruppen der Metalloceneinheit (Toluol-D_8, -55°C, δ = 5.62 und 5.26, je s., 5H), sowie dreier Singuletts für die Methylgruppen (δ = 1.59, s., 3H ; 1.43, s., 3H und 1.28, s., 6H) und eines AA'XX'-Systems der terminalen Wasserstoffe des koordinierten Dien-Liganden (δ = 3.58, d., 2H und 0.04, d., 2H, $^2J_{AX}$ = 11 Hz). Mit allmählicher Erhöhung der Meßtemperatur bewirkt eine, relativ zur NMR-Zeitskala rasch ablaufende, degenerierte, thermische Umlagerung die sukzessive Verbreiterung aller Signale mit Ausnahme des Singuletts zweier Methylgruppen bei δ = 1.28.

Aus der paarweisen Äquilibrierung der Cyclopentadienyl-Liganden, sowie der beiden verbleibenden Methylgruppen der olefinischen syn- und anti-Wasserstoffe des konjugierten Diens resultiert ein limitierendes Hochtemperatur-^{1}H-NMR-Spektrum, das nur noch vier Resonanzsignale aufweist (Toluol-D_8, + 109°C, δ = 5.44, s., 10H, -Cp, 1.62, s., 4H, $=CH_2$, 1.49 s., 6H, $-CH_3$ und 1.28, s., 6H, $-CH_3$).

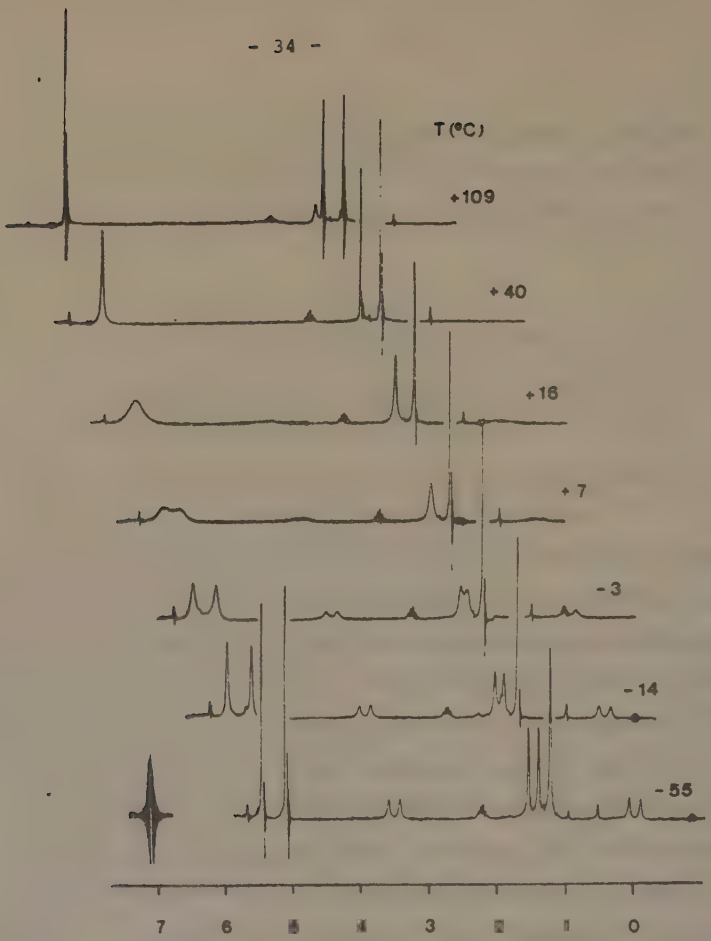


Abb. 8 : 60-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum des (s-cis-η^4-1.2.5.7-tetramethyl-3.4-dimethylentricyclo[3.1.0.0$^{2.6}$]hexan)zirconocens zwischen -55 und +109°C, Toluol-D_8.

Mit Hilfe der *Gutowsky-Holm-Näherung* [41] kann aus der der Koaleszenz der drei spektroskopisch unabhängig äquilibrierenden Spinsysteme (Cp-, CH_2= und CH_3-Gruppen) die Gibbs'sche Aktivierungsenergie des beobachteten Automerisierungsprozesses zu $\Delta G^{\ddagger} = 14.3 \pm 0.4$ kcal mol^{-1} abgeschätzt werden[25].

In Analogie zur degenerierten Umlagerung von 8d wird - mit Ausnahme von 8e - *) auch bei allen anderen von uns synthetisierten (s-cis-η^4-1.3-Dien)zirconocen-Komplexen ein analoges dynamisches Verhalten registriert. Die dabei beobachteten Aktivierungsenergien der Automerisierung variieren in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster der zentralen Kohlenstoffe C_2 und C_3 des konjugierten Dien-Liganden in einem weiten Bereich (Tabelle 6).

Für die degenerierte Umlagerung des (η^4-1.2-Dimethylencyclobutan)-zirconocens 8g konnten wir eine Aktivierungsenergie von $\Delta G^{\neq}(-19°C) = 12.9 \pm 0.4$ kcal mol^{-1} ermitteln. Der (s-cis-η^4-1.3-Butadien)zirconocen-Komplex 8a besitzt bereits eine gegenüber 8d deutlich verminderte Automerisierungsbarriere, die in den an der C_2/C_3-Position des Dien-Liganden methyl- bzw-phenylsubstituierten Zirconocenkomplexen 8b und 8c noch weiter absinkt. Mit $\Delta G^{\neq}(-131°C) = 7.1 \pm 0.4$ kcal mol^{-1} besitzt der (η^4-3.4-Dimethylenbicyclo[2.2.2]octan)zirconocen-Komplex 8f eine überraschend niedrige Aktivierungsbarriere, die nur noch von dem metallacyclischen 2-Zirconaindan 15 unterboten wird. Durch die Aufspaltung des Resonanzsignales für die Cyclopentadienyl-Liganden unterhalb von -140°C wird im ^{1}H-NMR-Spektrum einer unterkühlten $CHFCl_2$-Lösung des 4.5.6.7-Tetramethyl-bis(η^5-cyclopentadienyl)-2-zirconaindans 15 eine

---

*) Die durch die Geometrie des koordinierten Dien-Liganden in 8e verursachte Inkongruenz der verschiedenen "Seiten" des Metallocens sowie des Dien-Liganden macht das Ausbleiben einer degenerierten Isomerisierung verständlich.

schnelle Topomerisierung gerade noch erkannt. Aus der Äquilibrierung der Cyclopentadienyl-Gruppen von 15 schätzen wir bei einer Koaleszenztemperatur von T_C = - 140°C mit $\Delta G^{\ddagger}(-140°C) = 6.5 \pm 0.5$ kcal mol^{-1} einen Wert ab, der in der Größenordnung der vorausgesagten, in erster Linie durch das Torsionspotential zweier Cp_2Zr-CH_2-Bindungen determinierten, Aktivierungsbarriere des Metallacyclus 16 (vgl.S.26) liegt[42].

Tabelle 6 : Aktivierungsbarrieren der thermischen Automerisierung von (s-cis- η^4-1.3-Dien)zirconocen-Komplexen

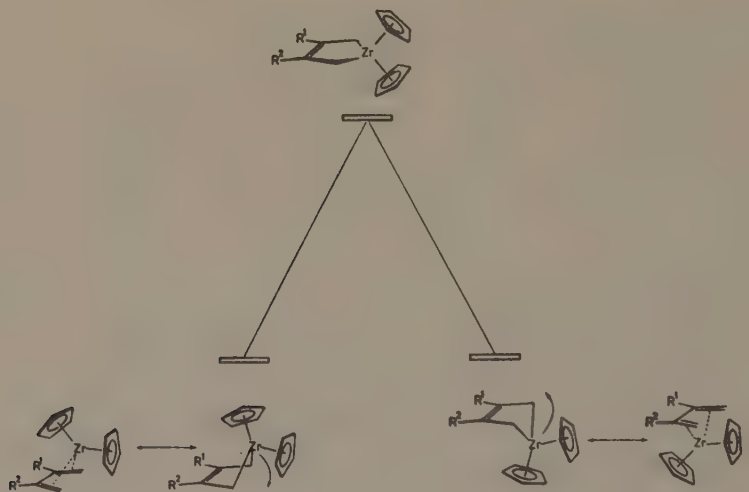
Verbg.	Ligand	$\Delta\nu$ a.)	T_C b.)	$\Delta G^{\ddagger}_{T_C}$ c.)
8d		22	+ 11.0	14.3
8g		17	- 19.0	12.9
8a		33	- 19.5	12.6
8b		24	- 42.0	11.5
8c		21	- 112.0	8.0
8f		17	- 131.0	7.1
15	d.)	ca.30	- 140.0	6.5

a.) Differenz der chem. Verschiebungen $\nu_A - \nu_B$ der Cp-Resonanzen in Hz, limitierendes Tieftemperaturspektrum, b.) Koaleszenztemperatur der Cp-Liganden in °C, $\pm$ 1°C, c.) Gibbs'sche Aktivierungsenergie der Automerisierung für T_C in kcal mol^{-1}, $\pm$ 0.4 kcal mol^{-1}, d.) 4.5.6.7-Tetramethyl-bis(η^5-cyclopentadienyl)-2-zirconaindan.

Im Gegensatz zu η^3-Allyl-Komplexen[43] ist ein dynamisches Verhalten von (η^4-1.3-Dien)übergangsmetall-Komplexen bislang nur in seltenen Einzelfällen beobachtet worden[44].
Offensichtlich wird die durch die Komplexierung verursachte Differenzierung verschiedener "Seiten" des Metallocens sowie des Dien-Liganden im Falle der (s-cis-η^4-1.3-Dien)zirconocene als Folge eines thermisch induzierten Automerisierungsprozesses aufgehoben.
Wir schlagen für die beobachtete degenerierte, thermische Umlagerung der (s-cis-η^4-1.3-Dien)zirconocen-Komplexe einen Mechanismus vor (Schema 2), der für den, zur gleichzeitigen Äquilibrierung der Cyclopentadienyl-Liganden und der syn- bzw. anti-Wasserstoffe der Dieneinheit führenden Automerisierungsprozeß die intramolekulare Wanderung der Bis(η^5-cyclopentadienyl)-zirconium(II)-Einheit von einer zur anderen Seite des koordinierten s-cis-1.3-Dien-Konformeren unter Aufrechterhaltung der Bindungen zu den terminalen Kohlenstoffen C_1 und C_4 der konjugierten 1.3-Dieneinheit verantwortlich macht.
Die allmähliche Aufhebung der bindenden Wechselwirkungen zwischen den zentralen Dienkohlenstoffen C_2/C_3 und dem Metallzentrum führt dabei zur Ausbildung eines planaren 1-Zircona-3-cyclopentens als Übergangszustand der degenerierten Umlagerung.
Da die abgeschätzen Gibbs'schen Aktivierungsenergien (Tab.6) lediglich Energiedifferenzen zwischen Übergangszustand und Grundzustand repräsentieren, können die an C_2,C_3-substituierten Dien-Liganden beobachteten, merklich unterschiedlichen Aktivierungsbarrieren der Automerisierung nicht ohne weiteres einem unterschiedlichen Ausmaß der Stabilisierung oder Destabilisierung

des Übergangszustandes gegenüber einem hypothetischen, unsubstituierten Bis(η^5-cyclopentadienyl)-1-zircona-3-cyclopenten zugeschrieben werden.

Schema 2 : Zum molekularen Ablauf der thermisch induzierten, degenerierten Automerisierung der (s-cis- η^4-1.3-Dien)zirconocen-Komplexe



Sieht man von dem außergewöhnlich niedrigen Wert für die Automerisierungsbarriere von 8f ab, für den - wie Modellbetrachtungen zeigen - möglicherweise repulsive Wechselwirkungen der Methylenbrücken-Wasserstoffe des bicyclischen Liganden mit den Cyclopentadienyl-Resten verantwortlich zumachen sind, so erscheint es andererseits naheliegend, die stetige Abnahme der Aktivierungsbarriere durch eine kontinuierliche strukturelle

Variation der jeweiligen Grundzustandsgeometrien der einzelnen (s-cis-η^4-1.3-Dien)zirconocen-Komplexe zu erklären.
Zur Untersuchung eines solchen strukturellen Grundzustandseffektes ist ein Vergleich der molekularen Grundzustandsgeometrien auf der Basis von Röntgenstrukturanalysen entsprechender (s-cis-η^4-1.3-Dien)zirconocen-Komplexe notwendig.

2.6 Zur molekularen Struktur von (s-cis-η^4-1.3-Dien)-zirconocen-Komplexen im Kristall *)

Aus einer gesättigten toluolischen Lösung konnten wir durch langsames Abkühlen (8d,e: +20°C...-50°C, 0.3°C/Std.) bzw. eindiffundieren von Pentan (8c, RT) geeignete Einkristalle des (s-cis-η^4-2.3-Diphenylbutadien)- (8c), des (η^4-1.2.5.6-Tetramethyl-3.4-dimethylentricyclo[3.1.0.0$^{2.6}$]hexan)- (8d), sowie des (η^4-2.3-Dimethylenbicyclo[2.2.1]heptan)zirconocens (8e) herstellen.
Die Ergebnisse der durchgeführten Röntgenstrukturanalysen von 8c-e sind in den Abbildungen 9, 10 und 11 wiedergegeben. *)

---

*) Die Aufnahme der Röntgenbeugungsdaten sowie deren Analyse wurde freundlicherweise von Herrn Prof. C. Krüger am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr durchgeführt.

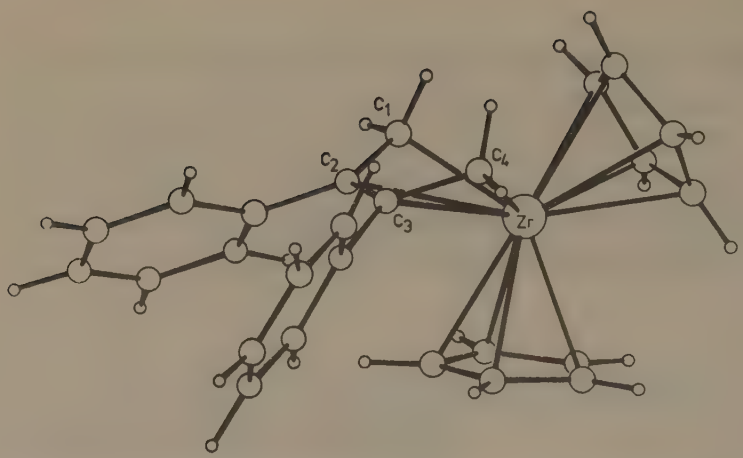


Abb. 9 : Molekulare Geometrie des (s-cis- η^4-2.3-Diphenylbutadien)-zirconocen-Komplexes 8c

Die cisoide Koordination aller vier Kohlenstoffatome der konjugierten 1.3-Dieneinheiten an das Zirconocenfragment bedingt sowohl im (s-cis-η^4-2.3-Diphenylbutadien)zirconocen 8c (Abb.9), als auch im (η^4-1.2.5.6-Tetramethyl-3.4-dimethylentricyclo-[3.1.0.0$^{2.6}$]hexan)zirconocens 8d (Abb.10) eine pseudotetraedrische Geometrie (8c: Cp-Zr-Cp' = 125.4°, 8d: Cp-Zr-Cp' = 126.5°C) mit Inäquivalenz der Cyclopentadienyl-Liganden. Durch die Komplexierung an das Zirconiumatom werden die C-C-Bindungsabstände im konjugierten System des 1.3-Dien-Liganden stark verändert: Einer substanziellen Verkürzung der zentralen C_2-C_3-Bindung (8c: C_2-C_3 = 1.392 Å, 8d: C_2-C_3 = 1.398 Å) des koordinierten 1.3-Diens steht dabei eine deutliche Aufweitung der Bindungsabstände der internen Kohlenstoffe C_2 und C_3

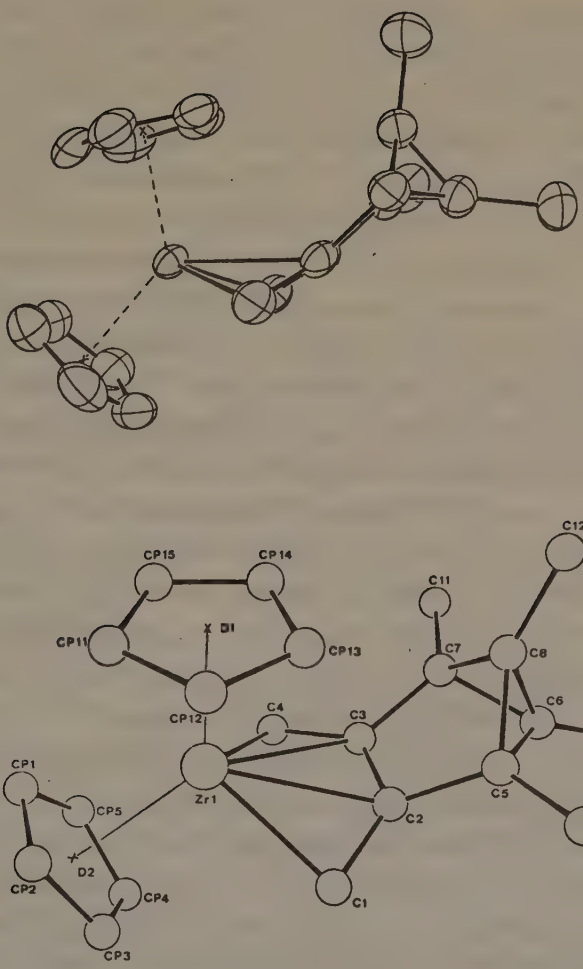


Abb. 10 : Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse des (η^4-1.2.5.6-Tetramethyl-3.4-dimethylentricyclo[3.1.0.$0^{2.6}$] hexan)zirconocens 8d

zu den Dientermini in 8d (C_1-C_4 = 1.444 Å, C_3-C_4 = 1.447 Å) und in noch stärkerem Maße in 8c (C_1-C_4 = 1.464 Å, C_3-C_4 = 1.476 Å) gegenüber.

Die typischen Bindungslängen und -winkel der Bicyclo[1.1.0]-butan-Einheit des Tricyclo[3.1.0.$0^{2,6}$]hexangerüstes in 8d bleiben von der Komplexierung unbeeinflußt. Im Zirconocen-komplex 8c wird durch die um 43.9° bzw. 46.3° gleichsinnig gegenüber der Ebene des Kohlenstoffgerüstes des Dien-Liganden verdrehten, aromatischen π-Systeme eine verbleibende Konjugation über die internen Kohlenstoffe C_2 und C_3 ermöglicht.

Sowohl in 8c als auch in 8d kommt die η^4-Koordination der nahezu planaren, konjugierten 1.3-Dieneinheiten durch kurze, für Cp_2Zr-σ-Bindungen[45] typische Bindungsabstände des Metalls zu den terminalen Dienkohlenstoffen C_1 und C_4 (8c: Zr-C_1 = 2.299 Å, Zr-C_4 = 2.285 Å, 8d: Zr-C_1 = 2.311 Å, Zr-C_4 = 2.323 Å) sowie durch deutlich längere Bindungen zu den zentralen Dienkohlenstoffen C_2 und C_3 (8c: Zr-C_2 = 2.709 Å, Zr-C_3 = 2.719 Å, 8d: Zr-C_2 = 2.542 Å, Zr-C_3 = 2.558 Å) zustande.

Ein Vergleich der molekularen Geometrien von 8c, 8d und dem (s-cis-η^4-2.3-Dimethylbutadien)zirconocen 8b zeigt eine signifikante Veränderung der jeweiligen Grundzustandsstrukturen auf (Tabelle 7), die sich am auffälligsten in dem von 2.550 Å (8d) über 2.592 Å (8b) auf 2.714 Å in 8c zunehmenden Bindungsabstand der zentralen Dienkohlenstoffe C_2 und C_3 vom Metallatom wiederspiegelt. Die mit einer verringerten π-Wechselwirkung einhergehende Abflachung des molekularen Gerüstes,

gebildet aus den vier 1.3-Dienkohlenstoffen des konjugierten Systems und dem Metallatom findet ihren Ausdruck in einem verminderten Faltungswinkel θ_m (8b: θ_m = 68.0°, 8c: θ_m = 60.7°) der als Winkel der sich schneidenden Ebenen C_1-C_2-C_3-C_4 und C_1-Zr-C_4 definiert ist, und unter der Voraussetzung "korrekter" Bindungswinkel im 1.3-Diengerüst als ein Indiz für den "Metallacyclopenten-Charakter" eines (η^4-1.3-Dien)metall-Komplexes angesehen werden kann[34,42].

In Anbetracht des um 10° aufgeweiteten C_1-C_2-C_3-Winkels (130.2°) der komplexierten 1.3-Dieneinheit im (η^4-1.2.5.6-Tetramethyl-3.4-dimethylentricyclo[3.1.0.$0^{2.6}$]hexan)zirconocen 8d ist der diagnostische Wert des für 8d ermittelten Faltungswinkels von θ_m = 56.6° jedoch mit Skepsis zu betrachten.

Im (η^4-3.4-Dimethylenbicyclo[2.2.1]heptan)zirconocen-Komplex 8e bevorzugt die gewinkelte Metalloceneinheit (Cp-Zr-Cp' = 123.3°) die exo-Position des bicyclischen Dien-Liganden (Abb.11).

Die Bindungsabstände und -winkel innerhalb des Norbornangerüstes bleiben von der Komplexierung unbeeinflußt. Innerhalb des konjugierten 1.3-Diensystems belegen C-C-Bindungsabstände von 1.456 Å und 1.451 Å für C_1-C_2 bzw. C_3-C_4 , sowie 1.391 Å für die zentrale C_2-C_3-Bindung jedoch wiederum den spürbaren Einfluß der koordinierenden Zirconoceneinheit auf die Bindungsverhältnisse im komplexierten 1.3-Dien-Liganden.

Die η^4-Koordination der vier in einer Ebene lokalisierten, konjugierten 1.3-Dienkohlenstoffe an das Metallocenfragment ist, wie schon für 8b-d beobachtet, durch relativ kurze Bindungsabstände zu den terminalen Dienkohlenstoffen (Zr-C_1 = 2.307 Å ,

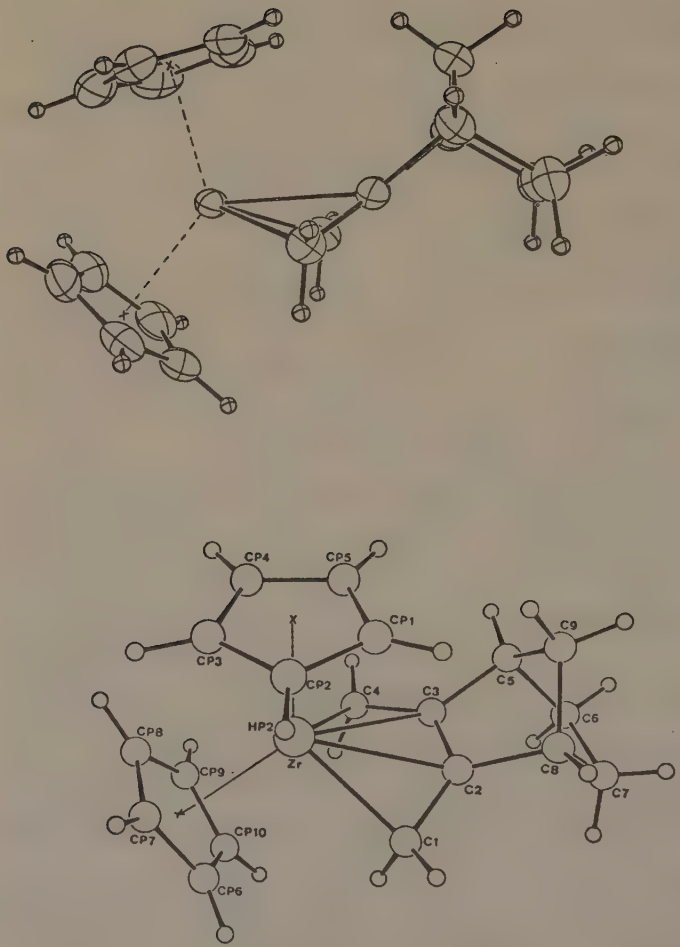


Abb. 11 : Molekulare Geometrie des (η^4-3.4-Dimethylenbicyclo[2.2.1]-heptan)zirconocen-Komplexes 8e

$Zr-C_4$ = 2.329 Å und eine, durch längere Bindungsabstände ($Zr-C_2$ = 2.569 Å und $Zr-C_3$ = 2.578 Å) gekennzeichnete π-Wechselwirkung der zentralen Dienkohlenstoffe mit dem Metall charakterisiert. Angesichts des mit 128° ebenfalls deutlich aufgeweiteten $C_1-C_2-C_3$-Winkels muß die Aussagekraft des für den (η^4-3.4-Dimethylenbicyclo[2.2.1]heptan)zirconocen-Komplex 8e ermittelten Faltungswinkels von θ_m = 57.7° - wie bereits im Falle von 8d - in Frage gestellt werden. Berücksichtigt man den mittleren Bindungsabstand der zentralen C_2-C_3-Bindung vom Metall, so ähnelt 8e mit 2.574 Å allerdings eher den Zirconocenkomplexen 8b (2.579 Å) und 8d (2.550 Å) als dem (s-cis-η^4-2.3-Diphenylbutadien)zirconocen 8c mit 2.714 Å.

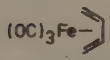
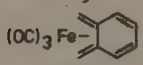
Klassische 1.3-Dien-π-Komplexe, wie das 1.3-Butadien(tricarbonyl)-eisen[46] oder das o-Chinodimethan(tricarbonyl)eisen[47] zeichnen sich durch den Ausgleich aller C-C-Bindungsabstände im komplexierten 1.3-Diengerüst sowie annähernd gleichlange Bindungsabstände des konjugierten 1.3-Diensystems zum Metall aus. In den Grundzustandsstrukturen der (s-cis-η^4-1.3-Dien)zirconocen-komplexe gibt sich demgegenüber ein, durch Substituenten-einflüsse deutlich abgestufter "Metallacyclopentencharakter" durch eine Aufweitung der terminalen und eine Verkürzung der zentralen C-C-Bindungen im komplexierten 1.3-Dien-Liganden, sowie eine verminderte π-Wechselwirkung der zentralen C_2- und C_3-Dienkohlenstoffe mit dem Metall zu erkennen.

Es liegt die Vermutung nahe, daß der aus den Röntgenstrukturanalysen abzulesende Grundzustandseffekt in erster Linie dafür verantwortlich ist, daß sich die NMR-spektroskopisch beobachtete Aktivierungsbarriere der thermisch induzierten Automerisierung des (s-cis-η^4-2.3-Diphenylbutadien)zirconocens 8c gegenüber 8b und 8d viel weniger von dem zu erwartenden Wert der konformativen Äquilibierung eines Bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconacyclopentens unterscheidet.

In der Tat zeigt ein Vergleich der Strukturparameter von 8b-e mit typischen (η^4-1.3-Dien)übergangsmetall-Komplexen einerseits und dem von *Lappert und Atwood* [34] charakterisierten unsubstituierten 2-Zirconaindans 16 andererseits die deutlich nähere strukturelle Verwandschaft der (s-cis-η^4-1.3-Dien)-zirconocen-Komplexe 8b-e mit dem metallacyclischen σ-Komplex 16, die sich im (s-cis-η^4-2.3-Diphenylbutadien)zirconocen 8c mit einem Faltungswinkel von θ_m = 60.7° und und einem mittleren Metall-C_2-C_3-Bindungsabstand von 2.714 Å am ausgeprägtesten dokumentiert (Tabelle 7).

Selbst mit zunehmender π-Wechselwirkung der zentralen Dienkohlenstoffe C_2 und C_3 mit dem Metall (Abnahme des Metall-C_2-C_3-Bindungsabstandes) kann ein signifikanter Ausgleich der C-C-Bindungslängen, wie er für viele (η^4-1.3-Dien)übergangsmetall-komplexe typisch ist[46,47], in der Reihe 8c, 8b, 8e und 8d nicht festgestellt werden. Die gegenüber dem 1.3-Butadien(tricarbonyl)eisen deutliche Alternanz der Bindungslängen im komplexgebundenen 1.3-Dien-Liganden der Zirconocenkomplexe 8d und 8e bestätigt hinsichtlich einer strukturellen Beschreibung der (s-cis-η^4-1.3-Dien)zirconocen-Komplexe

Tabelle 7 : Vergleichende Übersicht ausgewählter Strukturparameter verschiedener (η^4-1.3-Dien)übergangsmetall-Komplexe[a.)]

Verbg.	Ligand	M-C_t [b.)]	M-C_i [b.)]	C_i-C_t [b.)]	C_i-C_i [b.)]	θ_m [c.)]
16 [34)]		2.30	2.86	1.47	1.42	53.1
8c [d.)]		2.289	2.714	1.473	1.392	60.7
8b [33)]		2.300	2.597	1.451	1.398	68.0
8e [d.)]		2.317	2.574	1.453	1.391	57.7
8d [d.)]		2.317	2.550	1.445	1.398	56.6
		2.14	2.06	1.46	1.45	97.0
		2.084	2.118	1.426	1.440	92.8
		e.)		1.343	1.467	-

a.) Bindungsabstände in Å, b.) $C_t = C_1, C_4$ und $C_i = C_2, C_3$ des 1.3-Dienkohlenstoffgerüstes, jeweils gemittelte Werte, c.) Faltungswinkel der Ebene C_1-C_2-C_3-C_4 der Dienkohlenstoffe gegenüber C_1-Zr-C_4 in °, d.) diese Arbeit, e.) unkomplexiertes 1.3-Butadien, Elektronenbeugung.

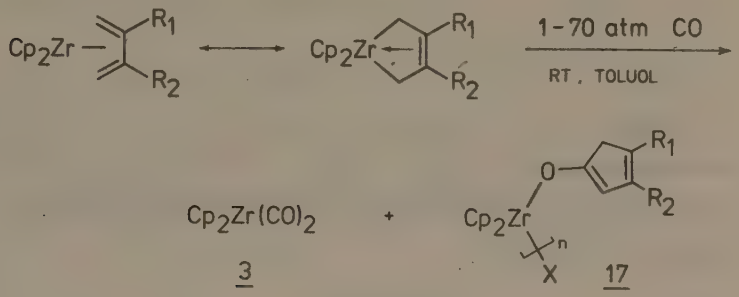
vielmehr die Annahme einer limitierenden σ^2,π-Struktur, die ein Kontinuum von Strukturen graduell variierenden "Metallacyclopenten-Charakters" begrenzt und darüberhinaus eine - abweichend vom üblichen Verhalten von (η^4-1.3-Dien)übergangs-

metall-Komplexen - relativ niedrige Barriere des beobachteten Automerisierungsprozesses der (s-cis-η^4-1.3-Dien)zirconocen-Komplexe verständlich macht.

2.7 Die Carbonylierung von (s-cis-η^4-1,3-Dien)-zirconocen-Komplexen

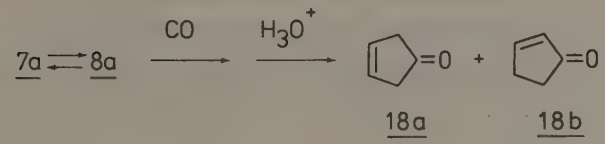
Die Gleichgewichtsmischung 7a $\rightleftharpoons$ 8a des (s-cis)- bzw. (s-trans-η^4-1.3-butadien)zirconocens, sowie das (s-cis-η^4-2.3-Dimethyl-Butadien)zirconocen 8b und das (s-cis-η^4-2.3-Diphenylbutadien)-zirconocen 8c reagieren in toluolischer Lösung bei Raumtemperatur beim Rühren in einer CO-Atmosphäre im Verlauf von einer bis mehreren Stunden unter Aufnahme eines Äquivalentes Kohlenmonoxid. Sowohl unter milderen Bedingungen (T_R = -20°C) und ^{1}H-NMR-spektroskopischer Beobachtung des Reaktionsverlaufes als auch bei der präparativen Carbonylierung unter erhöhtem Druck (p = 30-70 atm, RT) wird jeweils die Bildung einer Mischung organometallischer Produkte festgestellt, deren Zusammensetzung vom verwendeten CO-Druck weitestgehend unabhängig ist. Neben geringen Mengen (5 %) an Zirconocen-dicarbonyl 3, das an einem Singulett bei δ = 4.92 (10H, Cp) im ^{1}H-NMR-Spektrum, sowie zwei charakteristischen Absorptionen bei 1968 cm^{-1} und 1872 cm^{-1} im IR-Spektrum erkannt wird[17], enthält die Reaktionsmischung jeweils ein weiteres organometallisches Produkt 17 als Hauptprodukt (ca. 70 %) der Carbonylierungen. Alle Versuche, 17 eindeutig zu identifizieren

scheiterten an der schwierigen Abtrennung von den übrigen Reaktionsprodukten. Entsprechende Hinweise aus den ^{1}H-NMR- und IR-Spektren der erhaltenen Reaktionsmischungen deuten darauf hin, daß 17 möglicherweise die Struktur eines oligomeren Zirconocenenolat-Komplexes besitzt.

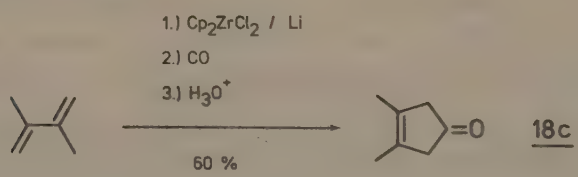


R_1, R_2 = H(8a), $-CH_3$ (8b), -Ph(8c)

Eine unmittelbare Bildung organischer Produkte wird im Verlauf der Carbonylierung der (s-cis-η^4-1.3-Dien)zirconocen-Komplexe 8a-c nicht beobachtet. Die Hydrolyse der organometallischen Reaktionsprodukte der Gleichgewichtsmischung 7a $\rightleftharpoons$ 8a liefert ein kompliziertes Gemisch nicht näher identifizierter, höhermolekularer organischer Produkte, aus der wir in 10%iger Ausbeute die isomeren 2- bzw. 3-Cyclopentenone 18a/b im Verhältnis 1 : 1 isolieren konnten.



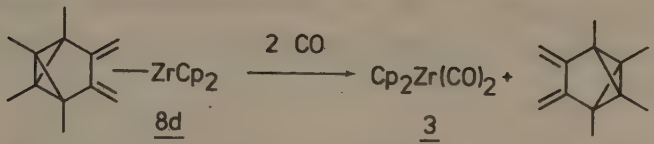
Im Gegensatz zur Isomerenmischung der (η^4-1.3-Butadien)zirconocen-Komplexe 7a ⇄ 8a, verläuft die Umsetzung der (s-cis-η^4-1.3-Dien)zirconocene 8b und 8c mit Kohlenmonoxid wesentlich einheitlicher. Nach Hydrolyse der organometallischen Reaktionsprodukte werden als einzige organische Produkte die substituierten 3-Cyclopentenone 18c (R = CH_3) und 18d (R = Ph) isoliert (vgl. Tab.8). 3.4-Dimethylcyclopenten-3-on kann so ausgehend von 2.3-Dimethyl-1.3-butadien nach Umsetzung mit Zirconocendichlorid/Lithium, Carbonylierung und nachfolgender Hydrolyse in 60%iger Ausbeute in Mengen von ca. 5g/Ansatz dargestellt werden.



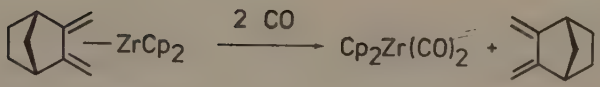
18c

Auch das (η^4-1.2.5.6-Tetramethyl-3.4-dimethylentricyclo-[3.1.0.0$^{2.6}$]hexan)zirconocen 8d und das (η^4-3.4-Dimethylenbicyclo[2.2.1]heptan)zirconocen 8e reagieren bereits bei Raumtemperatur in toluolischer Lösung mit Kohlenmonoxid. Überraschenderweise führt die Carbonylierung dieser beiden Zirconocenkomplexe im Gegensatz zu den Komplexen 8a-c ausschließlich zu den Produkten einer Ligandenverdrängungsreaktion. Unter Freisetzung des tri- bzw. bicyclischen 1.3-Dien-Liganden wird als einziges metallorganisches Reaktionsprodukt

Zirconocendicarbonyl 3 gebildet, das in praktisch quantitativer Ausbeute isoliert wird.



8d 3



8e 3

In geeigneten Konkurrenzexperimenten kann ^{1}H-NMR-spektroskopisch ein Vergleich der deutlich unterschiedlichen, relativen Carbonylierungsgeschwindigkeiten von 8a-d durchgeführt werden. Dabei ergibt sich, daß der (η^4-1.2.5.6-Tetramethyl-3.4-dimethylentricyclo[3.1.0.0$^{2.6}$] hexan)zirconocen-Komplex 8d etwa fünfmal langsamer mit CO reagiert als das (s-cis-η^4-2.3-Dimethylbutadien)zirconocen 8b. Für das (s-cis-η^4-2.3-Diphenylbutadien)zirconocen 8c wird gegenüber 8b wiederum eine um den Faktor 50 größere Carbonylierungsgeschwindigkeit beobachtet, die der Reaktivität des 4.5.6.7-Tetramethylzirconaindans 15 gegenüber Kohlenmonoxid bereits sehr nahe kommt. Der Metallacyclus 15 reagiert seinerseits schließlich noch etwa 20 mal schneller mit Kohlenmonoxid als 8c.

Einen zusammenfassenden Überblick der sich aus dem Vergleich der relativen Carbonylierungsgeschwindigkeiten ergebenden, deutlich abgestuften Reaktivität der (s-cis-η^4-1.3-Dien)-zirconocen-Komplexe 8a-d gegenüber Kohlenmonoxid gibt Tabelle 8 wieder.

Tabelle 8 : Relative Carbonylierungsgeschwindigkeiten und Produktausbeuten der Reaktion von (s-cis-η^4-1.3-Dien)zirconocen-Komplexen mit Kohlenmonoxid

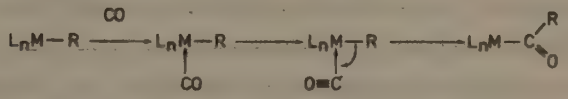
Verbg. :	8d	8a	8b	8c	15
$k_{rel.}$	1 a.)	2.5 a.)	5 a.)	250 b.)	$5 \cdot 10^3$ b.)
Keton c.)	- d.)	10 e.)	60	69	64 f.)

a.) gemessen in direkten Konkurrenzexperimenten, b.) Abschätzung aus Konkurrenzversuchen, kleinste limitierende Werte, c.) isolierte Ausbeuten in % d. Th. d.) quantitative Bildung von $Cp_2Zr(CO)_2$, e.) Gemisch aus 2- und 3-Cyclopentenon, f.) Tetramethylindanon-2.

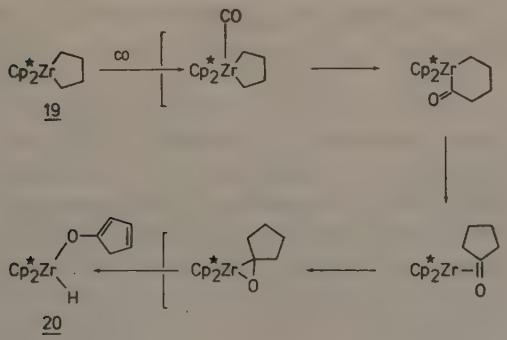
Der Mechanismus der Bildung neuer C-C-Bindungen bei der Reaktion von Kohlenmonoxid und Olefinen in Gegenwart von Übergangsmetall-Komplexen ist an zahlreichen Beispielen untersucht und z.T. ausführlich analysiert worden[49].

Allgemein wird angenommen, daß die C-C-Verknüpfung im Verlauf der Carbonylierung eines Metallalkyl-Komplexes nach vorausgegangener Primärkoordination des Kohlenmonoxids an das Metall

durch eine intramolekulare Wanderung einer cis-ständigen Alkylgruppe an den Carbonylkohlenstoff zustandekommt und nur formal als "Insertionsreaktion" des Kohlenmonoxids in eine Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung beschrieben werden kann.



Untersuchungen an metallacyclischen Systemen haben ergeben, daß sich die im Falle der frühen Übergangsmetalle zumeist instabilen Primärprodukte der Carbonylierung durch intra- und intermolekulare Folgereaktionen einer Isolierung und unmittelbaren Charakterisierung entziehen[50]. So isolierte *Bercaw* [51] beispielsweise bei der Umsetzung des Decamethylzirconacyclopentans 19 mit Kohlenmonoxid den Enolat(hydrid)komplex 20, dessen Bildung aus 19 nach vorausgegangener CO-Insertion durch eine reduktive Eliminierung von Cyclopentanon und anschließender β-H-Eliminierung zu erklären ist.



Kropp [14b] nimmt an, daß die Bildung neuer C-C-Bindungen bei der Carbonylierung von Zirconaindanen durch eine ähnliche Reaktionssequenz eingeleitet wird.

Obgleich der durch die spektroskopische und röntgenographische Charakterisierung nachgewiesene, deutlich ausgeprägte σ-Charakter der terminalen Metall-Kohlenstoff-Bindungen in den (s-cis-η^4-1.3-Dien)zirconocen-Komplexen einen, der Carbonylierung von 19 analogen Reaktionsverlauf bei der Reaktion von 8a-c und 15 mit Kohlenmonoxid nahelegt, kann auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials ein solcher Mechanismus für die Carbonylierung der (s-cis-η^4-1.3-Dien)zirconocene 8a-c nicht zweifelsfrei bestätigt werden.

Die Abwesenheit von hydridischen Wasserstoffen an den Zirconoceneinheiten der Carbonylierungsprodukte von 8a-c weist darauf hin, daß bei der Reaktion der (s-cis-η^4-1.3-Dien)zirconocene 8a-c mit CO möglicherweise intermediär gebildete, hydridische Zirconocen-Enolate im Gegensatz zu 20 unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil sind *).

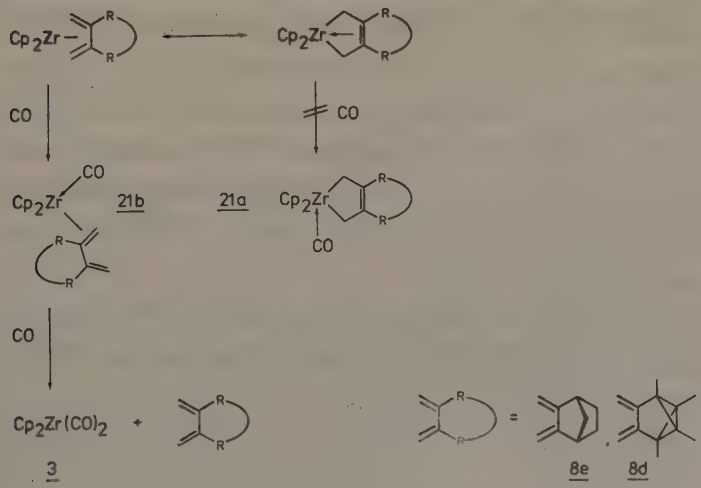
Im Einklang mit dem aus den spektroskopischen Eigenschaften und der strukturellen Charakterisierung abgeleiteten Grundzustandseffekt wird für die (s-cis-η^4-1.3-Dien)zirconocen-

---

*) Einem potentiellen hydridischen Intermediärprodukt bietet sich auf Grund der Reaktivität von Zr-H-Bindungen gegenüber ungesättigten organischen Substraten beispielsweise die Reaktion mit dem Ausgangsmaterial an. Es ist denkbar, daß eine solche Reaktionsverzweigung die isolierten Ausbeuten, insbesondere bei der Carbonylierung von 7a/8a limitiert.

Komplexe 8a-d eine deutlich abgestufte Reaktivität gegenüber Kohlenmonoxid registriert, die mit Ausnahme von 8d nach Hydrolyse der organometallischen Carbonylierungsprodukte zu Produkten einer C-C-Verknüpfung führt.

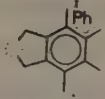
Abweichend von diesem Reaktionsmuster wird bei der Carbonylierung des (η^4-1.2.5.6-Tetramethyl-3.4-dimethylentricyclo[3.1.0.$0^{2.6}$]-hexan)zirconocens 8d und des (η^4-3.4-Dimethylenbicyclo[2.2.1]-heptan)zirconocens 8e die Produktbildung wesentlich von der Stabilität beteiligter Intermediärprodukte bestimmt. Offensichtlich weichen 8d und 8e einem zur C-C-Verknüpfung führenden Reaktionsverlauf auf einem konkurrierenden Reaktionsweg aus, der die Bildung eines vergleichsweise gespannten bi- bzw. tricyclischen Metallacyclopentens mit lateral koordiniertem CO (21a) umgeht. Ein solcher Reaktionsweg stellt die sukzessive Substitution des 1.3-Dienliganden durch Kohlenmonoxid über das weniger gespannte Intermediärprodukt 21b dar.



2.8 Schlußfolgerungen

Die Ergebnisse unserer Carbonylierungsversuche zeigen, daß die Komplexierung konjugierter 1.3-Diene an die Bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconium-Einheit tatsächlich zu einer Aktivierung des Liganden gegenüber Kohlenmonoxid führen kann.
Auf der Grundlage der Röntgenstrukturanalysen ist die - im Vergleich zu anderen (η^4-1.3-Dien)übergangsmetall-Komplexen - ungewöhnlich hohe Reaktivität der (s-cis-η^4-1.3-Dien)zirconocene als Konsequenz eines ausgeprägten "Metallacyclopenten-Charakters" ihrer σ^2,π-Grundzustandsstrukturen zu interpretieren.
Ein Vergleich der in Tab.9 zusammengestellten Daten verdeutlicht eine gute qualitative Korrelation der in Kap.2.5-2.7 ermittelten strukturellen und spektroskopischen Parametern mit den relativen Carbonylierungsgeschwindigkeiten der (s-cis-η^4-1.3-Dien)zirconocen -Komplexe.
Sieht man von dem, dominierend von der Stabilität konkurrierender Intermediärprodukte der Carbonylierung bestimmten, abweichenden Reaktionsverhalten der Zirconocenkomplexe 8d und 8e ab, so bestätigen die beobachteten Reaktivitätsabstufungen gegenüber Kohlenmonoxid die in spektroskopischen Parametern angedeuteten und durch die ermittelten Strukturdaten verifizierten Grundzustandsunterschiede der einzelnen (s-cis-η^4-1.3-Dien)-zirconocen-Komplexe.
Während sich die von uns untersuchten (s-cis-η^4-1.3-Dien)zirconocen-Komplexe 8a-c hinsichtlich ihrer spektralen und strukturellen Daten sowie ihrer Reaktivität gegenüber Kohlenmonoxid

Tabelle 9 : Vergleich struktureller und spektroskopischer Parameter mit der rel. Carbonylierungsgeschwindigkeit von (s-cis- η^4-1.3-Dien)zirconocen-Komplexen

Verbg.	Ligand	M-C_i a.)	$^1J_{CH}$ b.)	$\Delta G^{\neq}$ c.)	k_{rel} d.)
8d		2.550	143	14.3	1
8a		-	144	12.6	2.5
8b		2.597	140	11.5	5
8c		2.714	138	8.0	250
15		2.86 e.)	131	6.5	5000

a.) gemittelter Abstand des zentralen Metallatoms zu C_2 und C_3 der komplexierten 1.3-Dieneinheit, b.) geminale ^{13}CH-Kopplungskonstante der Dientermini im komplexierten Liganden in Hz, c.) Gibbs'sche Aktivierungsenergie der Automerisierung (vgl. Tab.6)in kcal mol^{-1}, d.) relative Carbonylierungsgeschwindigkeiten, e.) Wert des unsubstituierten Grundkörpers 16 [34]

als typische σ-Komplexe darstellen, kann insbesondere aus den spektroskopischen Daten angenommen werden, daß die mit ihnen im Gleichgewicht stehenden (s-trans-η^4-1.3-Dien)zirconocene 7a-c einen deutlich höheren π-Komplexcharakter aufweisen. In der Tat bestätigt das Ergebnis einer kürzlich von *Kasai* und *Nakamura* [52] durchgeführten Röntgenstrukturanalyse des

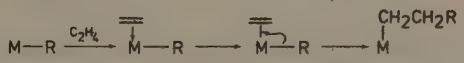
(s-trans-η^4-1.4-Diphenylbutadien)zirconocen-Komplexes 7d, daß in s-trans-η^4-komplexierten 1.3-Dien-Liganden im Gegensatz zur σ^2,π-Struktur der (s-cis-η^4-1.3-Dien)zirconocene 8b-e die "kurz-lang-kurz"-C-C-Bindungslängensequenz des unkomplexierten, freien 1.3-Dien-Liganden nicht invertiert wird. Obgleich sich die beobachtete, vergleichsweise geringe Reaktivität von (s-trans-η^4-1.3-Dien)zirconocen-Komplexen gegenüber Kohlenmonoxid *) dadurch naheliegend erklären ließe, darf aus ihrer Beschreibung als koordinativ gesättigte, 18-Elektronen-Zr(II)-Komplexe jedoch nicht apriori auf eine generell höhere Reaktivität von (s-cis-η^4-1.3-Dien)zirconocenen gefolgert werden. Aus der rascheren Gleichgewichtseinstellung mit dem koordinativ ungesättigten (η^2-1.3-Butadien)zirconocenkomplex 11 (vgl.Schema 1) ist vielmehr insbesondere in solchen Fällen eine erhöhte Reaktivität von (s-trans-η^4-1.3-Dien)-zirconocenen zu erwarten, in denen der Reaktionsverlauf weniger durch die für Metall-Kohlenstoff-σ-Bindungen charakteristischen Insertionsreaktionen als durch die typische Reaktivität von Metall-Olefin-π-Komplexen[53] gekennzeichnet ist.

---

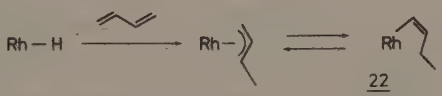
*) G. Erker, K. Engel, unveröffentlichte Ergebnisse

3. Die Bildung von Metallacyclen bei zirconocen-induzierten C-C-Verknüpfungen

Die übergangsmetallkatalysierte Verknüpfung olefinischer Substrate beinhaltet nach den klassischen Vorstellungen von *Cossee u. Arlman* [54] die intramolekulare Wanderung einer Alkylgruppe zu einem cis-ständig koordinierten Olefin unter Ausbildung einer neuen, homologisierten Alkylkette.

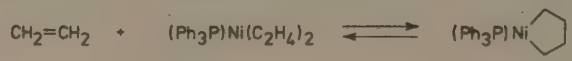


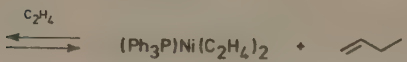
Ungeachtet des lange Zeit fehlenden experimentellen Nachweises eines solchen "Insertionsmechanismus" an einem geeigneten Modellsystem[55], wurde auch für die metallkatalysierte Codimerisation von 1.3-Butadien und Ethylen (z.B. am Rhodium) ein "klassischer" Reaktionsverlauf vorgeschlagen, der - in Analogie zur mechanistisch etablierten CO-Insertion - die "Insertion" eines koordinierten Olefins in die Metall-Kohlenstoff- σ-Bindung eines im Verlauf der Reaktion gebildeten Crotyl-Komplexes (22) beinhaltet[56,57].



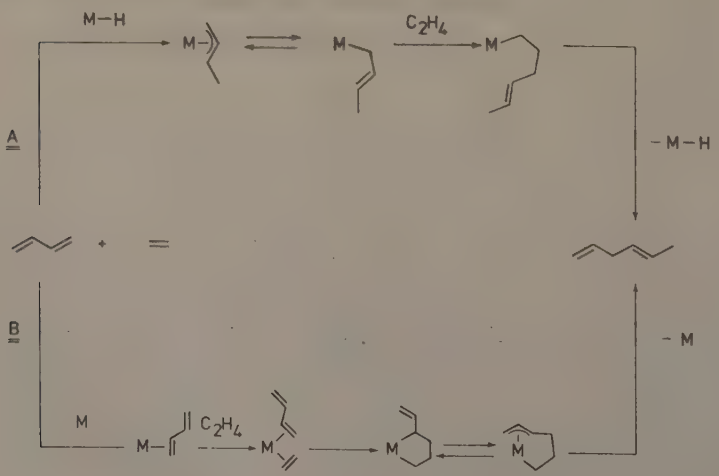
22

Eine prinzipielle Alternative zum klassisches "Cossee-Mechanismus" stellt nach *Green u. Rooney* [58] die Beteiligung metallacyclischer Zwischenstufen im Verlauf der katalytischen Bildung von C-C-Bindungen dar.
So beobachtete *Grubbs* [59] beispielsweise die Bildung eines Metallacyclopentans bei der Ni-katalysierten Ethylendimerisierung zu 1-Buten.

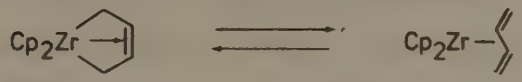




Grundsätzlich muß daher auch für die metallkatalysierte Codimerisation von 1.3-Butadien und Ethylen neben dem klassischen Olefin-Insertionsmechanismus (Weg A) eine mechanistische Alternative berücksichtigt werden, die für die C-C-Verknüpfung eine elektrocyclische Ringschluß-reaktion (Weg B) unter Bildung einer metallacyclischen Zwischenstufe verantwortlich macht.



Welcher der beiden unterschiedlichen Reaktionswege (Weg A od. B) bei der Verknüpfung von 1.3-Butadien und Ethylen an frühen Übergangsmetallen, wie beispielsweise dem Zirconium bevorzugt wird, sollte sich möglicherweise mit Hilfe des Isomerenpaares 7a/8a klären lassen.



8a 7a

Während 7a nicht zuletzt auf Grund der durchgeführten Röntgenstrukturanalyse als typischer Olefin-π-Komplex angesprochen werden kann, belegen spektroskopische Daten, chemische Reaktivität, sowie die Strukturen der Derivate 8b-d einen deutlichen σ-Charakter des s-cis-Isomeren 8a gegenüber 7a.

Unterstellt man, daß der metallinduzierten C-C-Verknüpfung von 1.3-Butadien und Ethylen an frühen Übergangsmetallen tatsächlich ein für Metall-C-σ-Bindungen charakteristischer "Insertionsmechanismus" zugrundeliegt, so wäre zu erwarten, daß aus der Gleichgewichtsmischung 7a $\rightleftarrows$ 8a der (s-cis-η^4-1.3-Butadien)zirconocen-Komplex 8a wegen seines deutlich ausgeprägteren σ-Komplexcharakters bevorzugt mit Ethylen abreagiert.

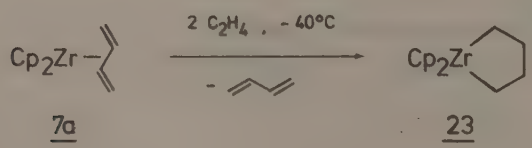
Zur Überprüfung dieser Hypothese untersuchten wir die Reaktion der Gleichgewichtsmischung des (s-cis)- und (s-trans-η^4-1.3-Butadien)zirconocens 7a $\rightleftarrows$ 8a mit Ethylen.

3.1 Die Verknüpfung von 1.3-Butadien und Ethylen am Bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconium

Unter Reaktionsbedingungen, die das Ausbleiben einer raschen Gleichgewichtseinstellung der isomeren (s-trans)- und (s-cis-η^4-1.3-Butadien)zirconocen-Komplexe 7a $\rightleftharpoons$ 8a gewährleisten (T_R = -10°C), kann ^{1}H-NMR-spektroskopisch in einer mit Ethylen gesättigten, toluolischen Lösung von 7a/8a (45:55) bei -40°C die spontane Reaktion des s-trans-Isomeren 7a beobachtet werden. der (s-cis-η^4-1.3-Butadien)zirconocen-Komplex 8a hingegen verhält sich bei -40°C gegenüber Ethylen inert.

Erst oberhalb von 0°C wird in einer vergleichsweise langsamen Reaktion ($t_{1/2}$ = 5 min., T = 10°C) allmählich auch das s-cis-Isomere 8a verbraucht.

Die Reaktion des (s-trans-η^4-1.3-Butadien)zirconocens 7a mit Ethylen liefert in einem temperaturabhängigen Verhältnis zwei organometallische Reaktionsprodukte. Bei -40°C beobachten wir die ausschließliche Bildung eines Zirconocenkomplexes, den wir nach Vergleich mit auf unabhängigem Wege synthetisierten Material (vgl.Kap.3.2) als 1.1-Bis(η^5-cyclopentadienylzirconacyclopentan 23 identifizieren konnten.



7a 23

Oberhalb -20°C kann ^{1}H-NMR-spektroskopisch die Bildung eines zweiten Reaktionsproduktes (24) nachgewiesen werden, welches mit der Bildung des Zirconacyclopentans konkurrierend aus dem (s-trans-η^4-1.3-Butadien)zirconocen 7a entsteht. Bei Raumtemperatur wird 24 schließlich als einziges Produkt der Reaktion von 7a mit Ethylen erhalten und kann bei präparativer Reaktionsführung in nahezu quantitativer Ausbeute in Form eines rotbraunen, kristallinen Festkörpers vom Schmelzpunkt Fp. = 158-159°C isoliert werden.

Im Gegensatz zum Zirconacyclopentan 23, das sich in Abwesenheit von überschüssigem Ethylen bereits unterhalb -30°C merklich zersetzt, ist 24 selbst bei längerem Erwärmen auf bis zu 100°C in Lösung unabhänig von der Gegenwart zusätzlichen Ethylens stabil.

Die Hydrolyse von 24 mit wässriger Ammoniumchloridlösung liefert als einziges organisches Produkt 2-Hexen im cis/trans-Verhältnis 1 : 6 und läßt auf einen Einbau des Ethylens in den (s-trans-η^4-1.3-Butadien)zirconocen-Komplex 7a schließen. Durch die Röntgenstrukturanalyse eines geeigneten Einkristalls von 24 kann die Bildung einer C_6-Kette im Verlauf der Reaktion von 7a mit Ethylen bestätigt werden: Die Darstellung der molekularen Geometrie von 24 in Abb.12 verdeutlicht, daß die an der gewinkelten Metallocen-einheit zur Verfügung stehenden, freien Koordinations-stellen von einem Hexendiyl-Liganden besetzt werden,

dessen Termini einerseits η^3-allylisch (Zr-C_1 = 2.46 Å, Zr-C_2 = 2.48 Å, Zr-C_3 = 2.64 Å) und andererseits durch eine Zr-C-σ-Bindung an das Zirconiumatom gebunden sind. *Krüger u. Brauer* [60] konnten kürzlich strukturelle Parameter π-gebundener Allylgruppen von COT-η^3-allylzirconium-Komplexen ermitteln, die denen der η^3-Allyl-Einheit in 24 vergleichbar sind.

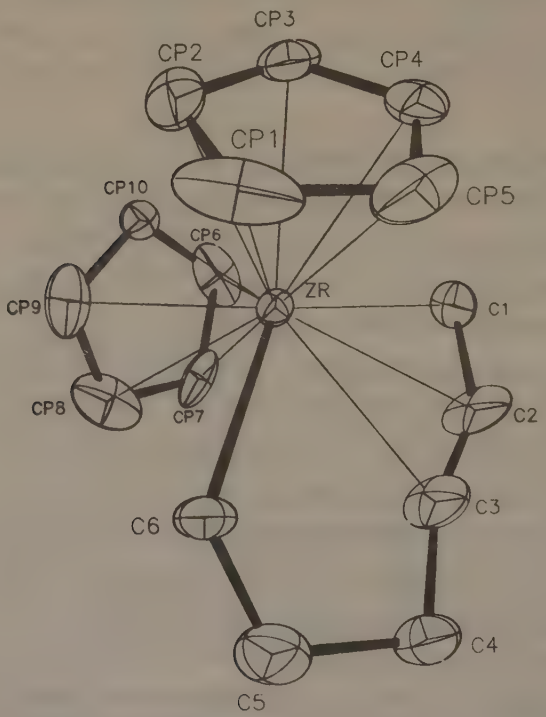


Abb. 12 : Molekulare Geometrie des (1-3:6-η-Hexendiyl)zirconocens 24

Demgegenüber weist die Zirconium-Kohlenstoff-σ-Bindung in 24 mit Zr-C_6 = 2.41 Å einen für Zr-C-σ-Bindungslängen[45,61] außergewöhnlich großen Wert auf *).

Die spektroskopischen Daten des (1-3:6-η-Hexendiyl)-zirconocens 24 stehen imEinklang mit dem Ergebnis der durchgeführten Röntgenstrukturanalyse. So gibt die η^3-Allyl-Einheit im IR-Spektrum von 24 Anlaß zu einer Absorption bei 1585 cm^{-1} **). Daneben werden die charakteristischen Metallocenbanden der Zirconoceneinheit bei 3090, 1442 und 1045 cm^{-1} registriert.

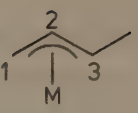
Im ^{13}C-NMR-Spektrum des (1-3:6-η-Hexendiyl)zirconocens 24 (Abb.13) gibt sich im Einklang mit den Literaturdaten[38,63] (Tabelle 10) die η^3-Allyl-Einheit durch Resonanzen bei δ = 36.0 (dd., $^1J_{CH}$ = 145/149 Hz, C_1), 120.1 (d., $^1J_{CH}$ = 144 Hz, C_2) und 116.2 (d., $^1J_{CH}$ = 144 Hz, C_3) zu erkennen. Für die drei aliphatischen CH_2-Gruppen des Hexendiyl-Liganden beobachten wir Absorptionen bei δ = 49.9 (t., $^1J_{CH}$ = 124 Hz, C_4), 34.3 (t., $^1J_{CH}$ = 126 Hz, C_5) und 31.1 (t., $^1J_{CH}$ = 120 Hz, C_6). Den chemisch inäquivalenten Cp-Liganden können Resonanzsignale bei 104.7 und 105.0 (je d., $^1J_{CH}$ = 172 Hz) zugeordnet werden.

---

*) Für die Zr-C-σ-Bindung im Dimethylzirconocen $Cp_2Zr(CH_3)_2$ wurde vergleichsweise beobachtet: Zr-C = 2.283 Å [45b].

**) η^3-gebundene Allylgruppen besitzen im IR-Spektrum gewöhnlich eine schwache bis mittelstarke Bande zwischen 1515 und 1535 cm^{-1}, η^1-Allyl-Liganden absorbieren hingegen im Bereich von 1595-1605 cm^{-1} [43c,63]

Tabelle 10 : Ausgewählte ^{13}C-NMR-Daten von η^3-Allyl-Komplexen[38)]



Verbd.	LM[a.)]	T[b.)]	C_1[c.)]	C_2[c.)]	C_3[c.)]
24	C_6D_6	25	36(145/149)	120.1(144)	116.2(144)
COT—Zr	C_6D_6	30	72.7	133.6	104.8
Zr—)$_3$	C_7D_8	-60	65.0(153)	138.9(148)	-
Cp Ni—)	C_6D_6	25	58(126/154)	92.0(162)	35.9(157)

a.) Lösungsmittel, b.) Meßtemperatur in °C, c.) chemische Verschiebung in ppm, rel. TMS ($^1J_{CH}$-Kopplungskonstante in Hz)

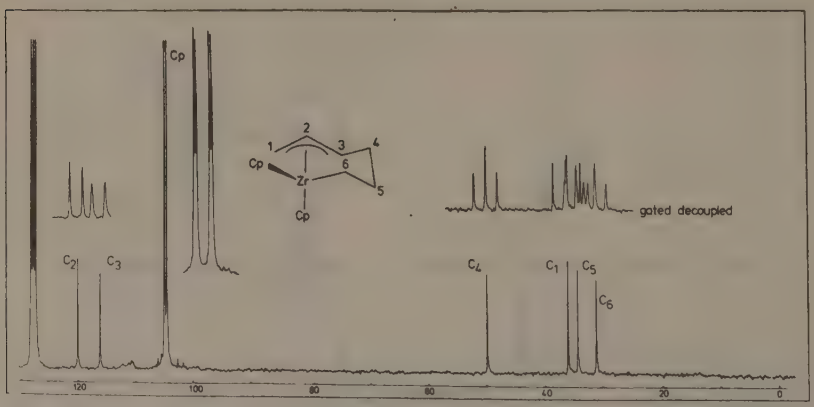


Abb. 13 : 62.9-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum des (1-3:6-η-Hexendiyl)zirconocens 24, Benzol-D_6, 25°C

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des (1-3:6-η-Hexendiyl)zirconocens 24 bei Raumtemperatur ist in Abb.14 wiedergegeben.

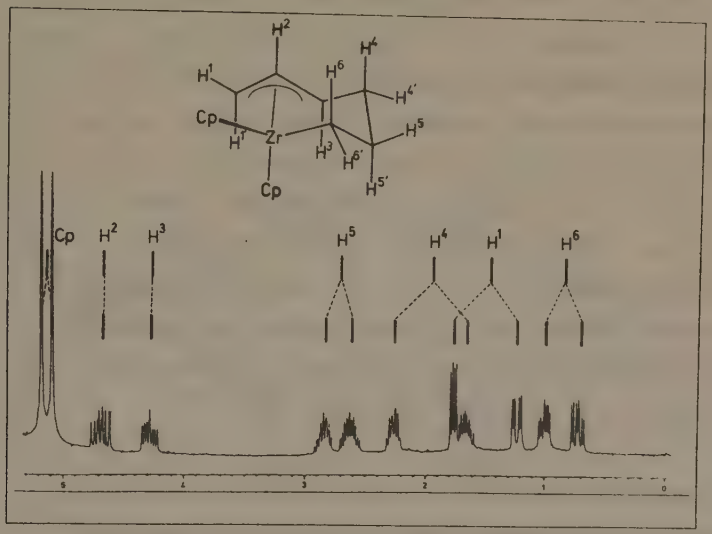


Abb. 14 : 250-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 24, RT, Benzol-D_6 .

Neben den Absorptionen für die Cyclopentadienyl-Protonen bei δ = 5.10 (s., 5H) und 5.18 (s., 5H) werden je ein Multiplett für die terminalen syn- und anti-Wasserstoffe der η^3-Allyl-Einheit bei δ = 1.78 (m., 1H, H_{syn}), und 1.23 (m., 1H, H_{anti}), sowie ein weiteres Multiplett bei 4.70 (m., 1H, H_{meso}) für den meso-ständigen Wasserstoff der Allyl-Einheit registriert. Der interne allylische Wasserstoff an C_3 gibt Anlaß zu einem Multiplett bei

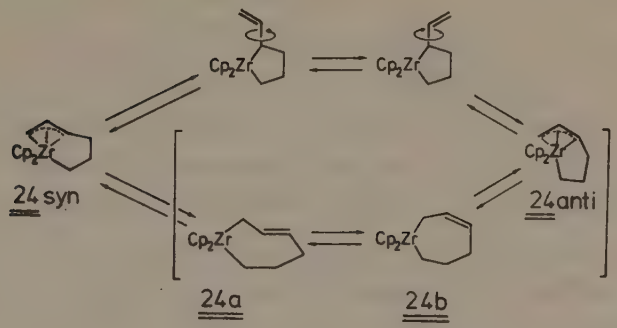
δ = 4.29. Sechs weitere Multipletts bei δ = 0.75, 1.02, 1.68, 2.28, 2.63 und 2.84 resultieren aus den Absorptionen jeweils eines der sechs bezüglich der η^3-Allyl-Einheit cis- und trans-ständigen aliphatischen CH_2-Wasserstoffe an C_4, C_5 und C_6.

Im 60-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 24 führt eine Erhöhung der Meßtemperatur zur paarweisen Äquilibrierung der Resonanzen für die Cyclopentadienyl-Liganden, der syn- und anti-ständigen Allyl-Protonen sowie der Wasserstoffe der drei aliphatischen CH_2-Gruppen. Aus der ermittelten Koaleszenztemperatur von T_C = 114°C der Cyclopentadienyl-Resonanzen schätzen wir eine Barriere der konformativen Äquilibrierung des (1-3:6-η-Hexendiyl)zirconocens 24 von $\Delta G^{\neq}_{114°C}$ = 20.9 ± 0.4 kcal mol^{-1} ab[25,41].

Im Einklang mit dem für die syn/anti-Isomerisierung von η^3-Allyl-übergangsmetall-Komplexen etablierten Mechanismus über η^1-Allyl-Zwischenstufen[43] nehmen wir an, daß der konformativen Äquilibrierung von 24 eine Sequenz von σ-Allyl-Strukturen zugrundeliegt, die sich durch Rotationen um C-C-Einfachbindungen oder die cis/trans-Isomerisierung eines Metallacycloheptens ineinander umwandeln (Schema 3). Die Automerisierung kann dabei grundsätzlich entweder auf der Stufe von 24b durch eine Ringinversion (Topomerisierung[64]) oder von 24a (Racemisierung des trans-Metallacycloheptens) erfolgen. Welcher dieser beiden prinzipiell unterschiedlichen

Prozesse für das beobachtete, temperaturabhängige ^{1}H-NMR-Spektrum von 24 tatsächlich verantwortlich ist, kann von uns nicht ohne weiteres entschieden werden.

Schema 3 : Mögliche Wege der konformativen Äquilibrierung des (1-3:6-η -Hexendiyl)zirconocens 24



Das ^{1}H-NMR-spektroskopisch beobachtete Reaktionsverhalten der Gleichgewichtsmischung 7a ⇄ 8a gegenüber Ethylen zeigt, daß die Bildung des (1-3:6-η -Hexendiyl)zirconocens 24 im Gegensatz zur Carbonylierung von (η^4-1.3.Dien)-zirconocen-Komplexen (vgl.Kap.2.7) bevorzugt durch eine Reaktion des s-trans-Isomeren 7a mit Ethylen eingeleitet wird. Erst mit Erreichen einer Reaktionstemperatur, die eine rasche Gleichgewichtseinstellung der beiden isomeren (η^4-1.3-Butadien)zircononcene 7a/8a ermöglicht, wird in zunehmenden Maße - vermutlich durch Nachbildung des durch die Reaktion mit Ethylen aus dem Gleichgewicht entfernten

s-trans-Isomeren 7a - mittelbar auch das s-cis-Isomere 8a verbraucht.

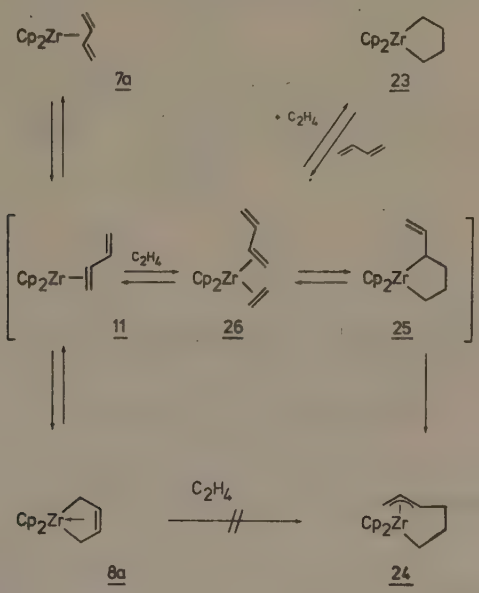
Eine mechanistische Interpretation der zirconocenin-duzierten Verknüpfung von 1.3-Butadien und Ethylen im Sinne eines klassischen Insertionsmechanismus erscheint wenig zutreffend, da für diesen Fall eine bevorzugte Abreaktion des Isomeren mit dem deutlich höheren σ-Charakter - dem (s-cis-η^4-1.3-Butadien)zirconocen 8a - zu erwarten gewesen wäre.

Die unter milden Bedingungen mit der Entstehung einer C_6-Kette konkurrierende Bildung des Zirconacyclopentans 23 aus dem (s-trans-η^4-1.3-Butadien)zirconocen 7a läßt vielmehr annehmen, daß das (1-3:6-η-Hexendiyl)zirconocen 24 auf einem Reaktionsweg über metallacyclische Zwischenstufen gebildet wird (Schema 4). Als attraktives Intermediärprodukt der Reaktion von 7a mit Ethylen bietet sich das 2-Vinyl-zirconacyclopentan 25 an, dessen regiospezifische Bildung im Einklang mit einer auf theoretischen Überlegungen basierenden Voraussage von *Hoffmann*[70] sich zwanglos aus der Reaktion des koordinativ ungesättigten (η^2-1.3-Butadien)zirconocen-Komplexes 11 mit einem Äquivalent Ethylen erklären läßt*).

---

*) Leider entzieht sich das kurzlebige 2-Vinyl-zirconacyclopentan 25 einer näheren Charakterisierung. *Dorf* [65] konnte jedoch durch die Isolierung eines stabilen 2-Vinyl-hafnacyclopentans im analogen Hafnocensystem kürzlich die Annahme eines solchen Intermediärproduktes bei der metallinduzierten Verknüpfung von 1.3-Butadien und Ethylen bestätigen.

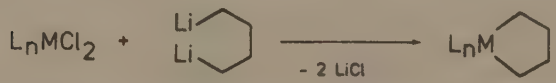
Schema 4 : Zur Bildung des (1-3:6-η-Hexendiyl)zirconocens 24



Eine Reaktionsverzweigung auf der Stufe von 26 führt alternativ zur Bildung des Zirconacyclopentans 23 durch Ligandenaustausch des 1.3-Butadiens gegen ein zweites Äquivalent Ethylen oder zum elektrocyclischen Ringschluß. Die thermische Isomerisierung des 2-Vinyl-zirconacyclopentans 25 hat schließlich die Bildung des stabilen (1-3:6-η-Hexendiyl)zirconocens 24 zur Folge.
Um die Identität des bei tiefen Temperaturen in Konkurrenz zu 24 gebildeten Zirconacyclopentans abzusichern, versuchten wir 23 auf einem unabhängigen Weg zu synthetisieren.

3.2 Darstellung und Eigenschaften des Bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconacyclopentans

Ein vielversprechender Syntheseweg zur Darstellung von Metallacyclopentanen stellt die Umsetzung von Metalldihalogeniden mit 1.4-Dilithiobutan dar[76].

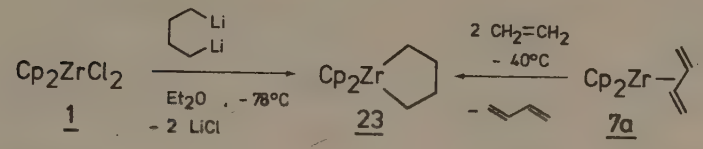


Während eine solche Synthese am Beispiel von Platin-Komplexen von *Whitesides* [66] erfolgreich realisiert werden konnte, gelang die befriedigende spektroskopische Charakterisierung und Isolierung des Bis(η^5-cyclopentadienyl)-zirconacyclopentans 23 auf dem gleichen Weg bislang nicht[67].

Wir stellten fest, daß sich Zirconocendichlorid 1 bereits unterhalb -40°C in etherischer Lösung mit 1.4-Dilithiobutan unter Bildung von Lithiumchlorid umsetzt. Verwendet man zur Aufarbeitung der Reaktionsmischung anstelle der von *Whitesides* [67] vorgeschlagenen chromatographischen Reinigung eine Extraktion des Rohproduktes bei tiefer Temperatur, so läßt sich bei -40°C durch Einengen oder Kristallisation aus den anfallenden Pentanextrakten ein thermolabiler, orangeroter Feststoff isolieren, der sich oberhalb -30°C rasch zersetzt und dessen ^{1}H-NMR-Spektrum [T = -50°C, $CDCl_3$, δ = 6.31 (s., 10H, Cp), 1.52 (m., 4H,-CH_2-) und 0.89 (m., 4H,-CH_2-)] mit dem des bei der Reaktion des (s-trans- η^4-1.3-Butadien)-

zirconocens 7a mit Ethylen unter milden Bedingungen gebildeten Komplexes 23 identisch ist.

Eine Beschreibung von 23 als 1.1-Bis(η^5-cyclopentadienyl)-zirconacyclopentan erscheint durch die bei -40°C durchgeführte Elementaranalyse (ber. für $C_{14}H_{18}Zr$: C = 60.59, H = 6.54, gef.: C = 60.54, H = 6.43) sowie die erhaltenen ^{13}C-NMR-Daten gerechtfertigt.



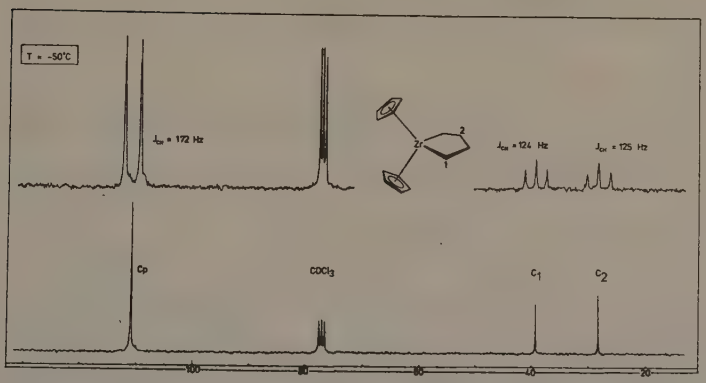
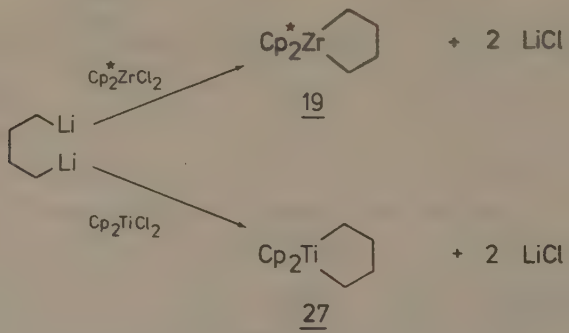


Abb. 15 : 62.9-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum des Zirconacyclopentans 23

T = -50°C, $CDCl_3$

Die Absorptionssignale im ^{13}C-NMR-Spektrum (Abb.15) bei δ = 110.7 (d., $^1J_{CH}$ = 172 Hz, Cp), 32.9 (t., $^1J_{CH}$ = 124 Hz, C_1) und 28.1 (t., $^1J_{CH}$ = 125 Hz, C_2) bestätigen eine metallacyclische Struktur für 23 und stehen im Einklang mit den spektralen Daten vergleichbarer Verbindungen (Tabelle 11), wie etwa dem Decamethylzirconacyclopentan 19 und dem Titanacyclopentan 27, die wir ebenfalls durch Alkylierung der entsprechenden Metallocendihalogenide mit 1.4-Dilithiobutan darstellen konnten.



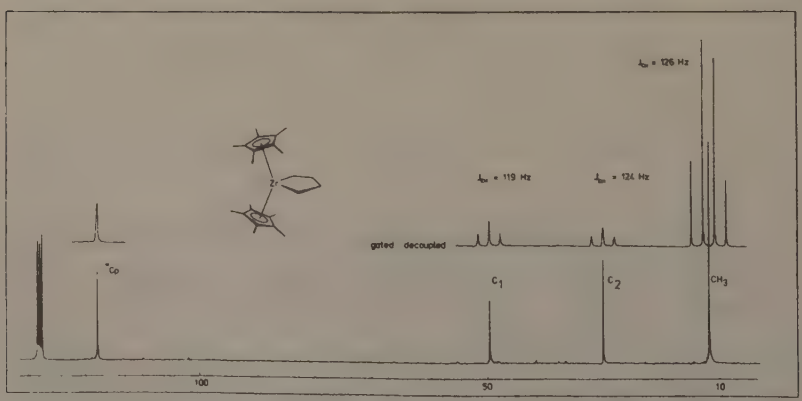


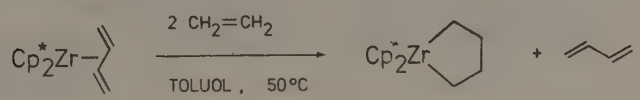
Abb. 16 : 62.9-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum des Decamethylzirconacyclopentans 19 Benzol-D_6, 25°C

Tabelle 11 : Vergleich ausgewählter ^{13}C-NMR-Daten von Metallacyclopentanen

Verbd.		LM[a.]	T[b.]	C_1[c.]	C_2[c.]
Cp_2Zr	d.)	$CDCl_3$	-50	32.9(124)	28.0(125)
$^*Cp_2Zr$	d.)	C_6D_6	+25	49.5(119)	29.8(124)
Cp_2Ti	d.)	$CDCl_3$	-50	56.0(124)	33.2(124)
$CpCl_2Ta$	71c.)	C_6D_6	+25	89.7(123)	33.5(126)
$Cp(C_4H_6)Ta$	73b.)	C_6D_6	+25	54.9(118)	36.7(124)

a.) Lösungsmittel, b.) Meßtemperatur in °C, c.) chemische Verschiebung in ppm rel. LM ($^1J_{CH}$-Kopplungskonstante), Zuordnung erfolgte in Übereinstimmung mit Lit. 71c, d.) diese Arbeit.

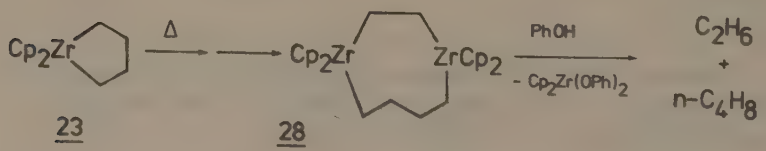
Decamethylzirconacyclopentan 19 wurde bereits von *Bercaw* [51] aus einem Decamethylzirconocen-N_2-Komplex und Ethylen hergestellt und erweist sich im Gegensatz zu 23 und dem ebenfalls thermolabilen Titanacyclopentan 27 selbst in siedendem Toluol für längere Zeit als stabil.
Die irreversibele Bildung von 19 unter Verdrängung eines Äquivalentes 1.3-Butadien konnten wir auch bei der Umsetzung des (s-trans-η^4-1.3-Butadien)decamethylzirconocens 10a mit Ethylen beobachten.



10a 19

Für die Bildung eines dem (1-3:6- η-Hexendiyl)zirconocen 24 analogen Komplexes aus 10a bzw. 19 und Ethylen finden sich jedoch hier keine Hinweise.

In einem abgeschlossenen System entsteht bei der Thermolyse einer toluolischen Lösung des Zirconacyclopentans 23 bei 80°C ($t_{1/2}$ = 15 min.) ein neues metallorganisches Produkt 28. ^{1}H-NMR-spektroskopisch kann die Freisetzung einer geringen Menge Ethylens festgestellt werden. Bei der Protolyse mit Phenol bildet 28 als einzige flüchtige organische Produkte n-Butan und Ethan, die eine alkylverbrückte, zweikernige Struktur für 28 nahelegen.

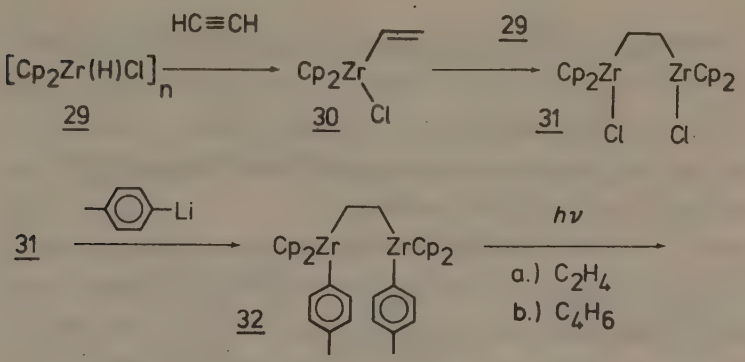


23 28

Im ^{1}H-NMR-Spektrum gibt 28 Anlaß zu Absorptionen bei δ = 5.88 (s., 10H, Cp), 1.65 (m., 4H,-CH_2-) und 1.20 (m., 4H,-CH_2-). Das ^{13}C-NMR-Spektrum enthält neben einer Resonanz bei δ = 110.7 für die Cyclopentadienyl-Liganden drei Tripletts bei δ = 42.5, 36.3 und 30.4 für aliphatische CH_2-Gruppen.

Beim Versuch der Isolierung aus thermolysierten Lösungen des Zirconcyclopentans 23 zerfällt 28 jedoch stets in eine komplexe Mischung organometallischer Folgeprodukte.

Um die für 28 angenommene Struktur eines zweikernigen, alkylverbrückten Zirconocenkomplexes zu verifizieren, untersuchten wir als einen möglichen unabhängigen Zugang zu 28 die Photolyse des in drei Stufen aus Zirconocen-(hydrid)chlorid 29 zugänglichen μ-Ethylen-bis(p-tolyl)-zirconocens 32 in Gegenwart von Ethylen und 1.3-Butadien.



Im Gegensatz zur erhofften Bildung von 28 führt die Photolyse des μ-Ethylen-bis(p-tolyl)zirconocens 32 unter Eliminierung von p-Bitolyl jedoch ausschließlich zur katalytischen Oligomerisierung des anwesenden Olefins.

So konnten wir beispielsweise nach einer 30stündigen Belichtung einer ethylengesättigten, toluolischen Lösung von 320 mg 32 bei -30°C und chromatographischer Aufarbeitung 2500 mg eines wachsartigen Rückstandes isolieren, der laut gaschromatographischer Analyse aus einer Mischung höherer α-Olefine geradzahliger Kettenlänge bestand, und aus der wir 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Tetradecen, 1-Hexadecen und

1-Octadecen durch Vergleich mit authentischen Proben identifizieren konnten.

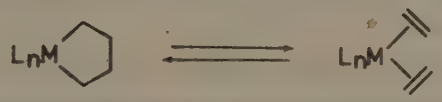
$$\underline{32} \xrightarrow[-\ \text{BIPHENYL}]{n\ CH_2{=}CH_2,\ h\nu} C_nH_{2n} \quad (n = 10 - 18)$$

In Gegenwart von 10 ml 1.3-Butadien lieferte die Photolyse von 530 mg 32 5.35 g einer Mischung aus 1.4-trans-, 1.2-cis- und 1.4-cis-Polybutadien im Verhältnis 48:48:4.
Die Bildung neuer metallorganischer Verbindungen konnte dagegen nicht beobachtet werden.
Schrock u. Turner [68] konnten kürzlich gleichfalls die Bildung höherer α-Olefine bei der Umsetzung eines Tantal-Alkyliden-Komplexes mit Ethylen beobachten. Es ist denkbar, daß auch im Falle der Photolyse von 32 nach der Eliminierung von p-Bitolyl katalytisch aktive Zirconocen-Carben-Komplexe entstehen, die zur Oligomerisierung von Olefinen befähigt sind.

$$\underline{32} \xrightarrow{h\nu} \left[Cp_2Zr{=}CH_2\right] \longrightarrow \xrightarrow{C_2H_4} \longrightarrow C_nH_{2n}$$

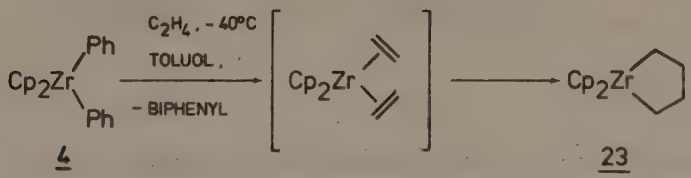
Auf der Grundlage der bisherigen, wenigen experimentellen Daten kann ein solcher Mechanismus jedoch sicherlich nicht als gesichert betrachtet werden.

Die von *Grubbs* [69] am Beispiel geeigneter Markierungsversuche nachgewiesene, und von *Hoffmann*[70] theoretisch analysierte Gleichgewichtsbeziehung zwischen Metallacyclopentanen und ihren isomeren Bis(olefin)komplexen



kann ebenfalls prinzipiell zur Darstellung von Metallacyclopentanen genutzt werden[71].

In der Tat bildet sich das Zirconacyclopentan 23 auch bei der Photolyse von Diphenylzirconocen 4 in Gegenwart von Ethylen.

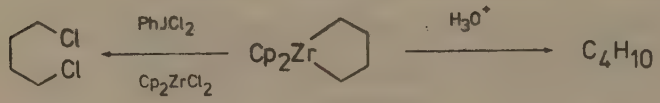


4 23

Zur Isolierung größerer Mengen des Zirconacyclopentans 23 ist dieses Verfahren jedoch weniger geeignet, da sich die Abtrennung des in äquimolaren Mengen gebildeten Biphenyls vom thermolabilen Produkt als schwierig erwies.

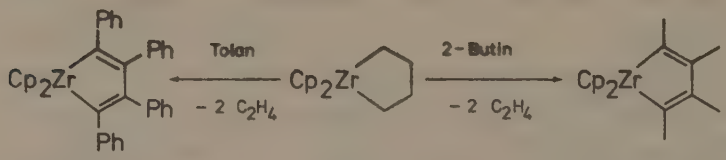
Hinsichtlich seiner chemischen Reaktivität gegenüber verschiedenen Substraten zeigt das Zirconacyclopentan 23 ein ambivalentes Reaktionsverhalten. In Übereinstimmung mit der durch die spektroskopischen Parameter belegten metallacyclischen Struktur liefert die Hydrolyse von 23 als einziges organisches Produkt n-Butan. Durch Umsetzung mit

Phenyljoddichlorid wird 23 zu Zirconocendichlorid 1 und 1.4-Dichlorbutan abgebaut.



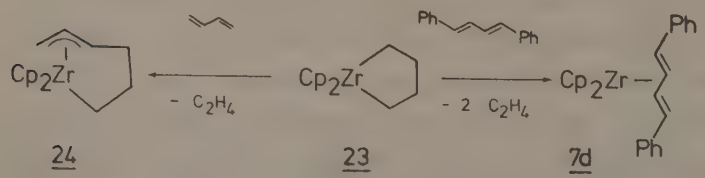
23

Im Gegensatz dazu führt die Reaktion des Zirconacyclopentans 23 mit Tolan oder 2-Butin unter Freisetzung von Ethylen zur Bildung der Zirconacyclopentadiene 33a und 33b.



33a 23 33b

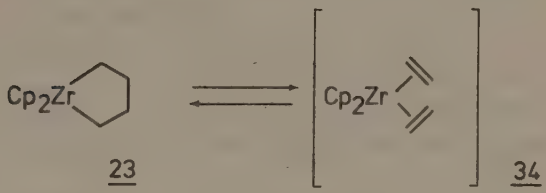
Aus der Umsetzung mit 1.3-Butadien und 1.4-Diphenyl-1.3-butadien resultiert unter Freisetzung eines bzw. zweier Äquivalente Ethylens die Bildung des (1-3:6-η-Hexendiyl)-zirconocens 24 und des (s-trans-η^4-1.4-Diphenylbutadien)-zirconocen-Komplexes 7d.



24 23 7d

Obgleich sich 23 - im Einklang mit seinen spektroskopischen Daten - gegenüber elektrophilen Reagenzien wie ein typischer σ-Komplex verhält, stellen 33, 24 und 7d typische Produkte einer Ligandenverdrängungsreaktion dar.

Eine Erklärung für ein solches, scheinbar widersprüchliches Reaktionsverhalten von 23 bietet die Annahme eines raschen Gleichgewichtes zwischen dem Zirconacyclopentan 23 und einem isomeren Bis(ethylen)zirconocen-π-Komplex 34.

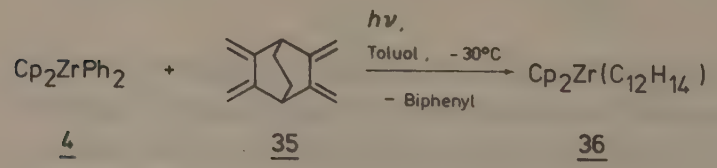


23 34

Bis(olefin)komplexe früher Übergangsmetalle der IV. Nebengruppe konnten bislang in Form bei Raumtemperatur isolierbarer, stabiler Verbindungen allerdings noch nicht beobachtet werden. Es war in Anbetracht unserer Untersuchungen zur Chemie des Zirconacyclopentans 23 daher von Interesse zu prüfen, ob durch die Wahl eines geeigneten, ungesättigten organischen Liganden stabile Bis(olefin)zirconocen-Komplexe zugänglich sind.

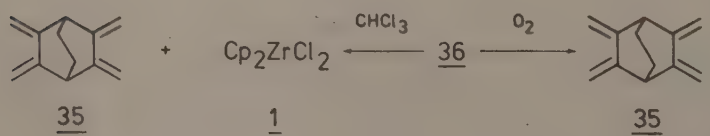
3.3 (2,3:6,12-η- 2.3.5.6-Tetrakis(methylen)-bicyclo[2.2.2]octan)zirconocen, eine isolierbare Bis(olefin)zirconium(II)-Verbindung

Im Verlauf der Photolyse einer toluolischen Lösung von Diphenylzirconocen 4 in Gegenwart von 2.3.5.6-Tetrakis-(methylen)bicyclo[2.2.2]octan 35 bildet sich bei -30°C ein schwerlöslicher ziegelroter, feinkristalliner Niederschlag 36, der durch Filtration in analysenreiner Form aus der Reaktionsmischung isoliert werden kann. Das Ergebnis der Elementaranalyse sowie das Massenspektrum von 36 bestätigen die Bildung eines 1 : 1 - Adduktes von Bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconium und dem Olefin 35.



4 35 36

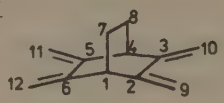
In Gegenwart von Chloroform wird 36 zu Zirconocendichlorid und 35 abgebaut. Molekularer Sauerstoff setzt aus 36 ebenfalls den bicyclischen Liganden in Freiheit.



35 1 35

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von 36 geben die Cyclopentadienyl-Wasserstoffe der Zirconoceneinheit Anlaß zu Absorptionen bei δ = 5.07 (s., 5H) und 4.68 (s., 5H). Das Verschwinden dieser Resonanzen zugunsten zweier neuer, tieffeldverschobener Cyclopentadienyl-Absorptionen bei δ = 5.30 (s., 5H) und 5.50 (s., 5H) beim Erwärmen von 36 in Lösung zeigt eine rasche thermische Umlagerung zu einem isomeren Zirconocenkomplex 37 an ($t_{1/2}$ = 5 min. bei 60°C), der nach Umkristallisieren aus Toluol bei -30°C als orangeroter Festkörper isoliert werden konnte.
37 besitzt laut Elementaranalyse ebenfalls die Zusammensetzung $C_{22}H_{24}Zr$ und kann durch Photolyse quantitativ in sein thermolabiles Isomeres 36 zurückgeführt werden.
Im ^{13}C-NMR-Spektrum von 37 sind die charakteristischen Signale eines in der s-cis-Konformation fixierten, an einer Zirconoceneinheit koordinierten konjugierten Diens bei δ = 45.4 (dd., $^{1}J_{CH}$ = 130/145 Hz, $=CH_2$) sowie 104.0 und 106.0 (Cp) zu erkennen. Ein Triplett bei δ = 103.0 ($^{1}J_{CH}$ = 158 Hz) belegt darüberhinaus die Anwesenheit unkomplexierter Methylengruppen einer zweiten konjugierten Dieneinheit. In Tab.12 sind die ^{13}C-NMR-Daten des unkomplexierten Diens 35 den spektroskopischen Parametern der Zirconocenkomplexe 36 und 37 gegenübergestellt.

Tabelle 12 : Vergleich der ^{13}C-NMR-Daten des unkomplexierten 2.3.5.6-Tetrakis(methylen)bicyclo[2.2.2]octans 35 mit den Zirconocenkomplexen 36 und 37

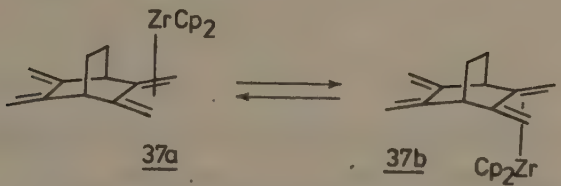


	35[a]		36[a]		37[a]
C(1/4)	48.7(d,137)	C(1)	44.5(d)[b]	C(1/4)	52.6(d.137)
C(2/3/5/6)	147.2(s)	C(4)	49.4(d)[b]	C(2/3)	127.4(s)
C(7/8)	27.2(t,131)	C(2/6)	- [c]	C(5/6)	147.3(s)
C(9-12)	104.2(t,147)	C(3/5)	154.0(s)	C(7/8)	28.2(t,132)
		C(7)	35.5(t)[b]	C(9/10)	45.4(dd,130/145)
		C(8)	29.3(t)[b]	C(11/12)	103.0(t,158)
		C(9/12)	17.8(t)		
		C(10/11)	96.2(t)		

a.) chemische Verschiebung in ppm rel. C_6D_6 (Multiplizität, $^1J_{CH}$-Kopplungskonstante in Hz), b.) relative Zuordnung nicht eindeutig, c.) nicht eindeutig zuzuordnen.

Auch im ^{1}H-NMR-Spektrum von 37 werden jeweils Resonanzen für komplexierte (δ = 2.51 u. 0.14, $^2J_{HH}$ = 11 Hz) und freie =CH_2-Gruppen (δ = 5.13 u. 4.60, $^2J_{HH}$ = 1 Hz) registriert. Wir schreiben daher 37 die Struktur eines (s-cis-η^4-2.3.5.6-Tetrakis(methylen)bicyclo[2.2.2]octan)-zirconocens zu, dessen Metalloceneinheit entweder in einer endo- oder einer exo-Position bezüglich des bicyclischen Liganden fixiert ist. Mit Hilfe der vorliegenden spektroskopischen Daten ist allerdings nicht zu entscheiden,

welcher der beiden isomeren η^4-Dienkomplexe 37a oder 37b im Gleichgewicht dominiert.

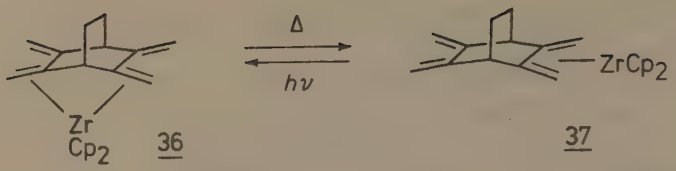


37a 37b

Auch im ^{13}C-NMR-Spektrum von 36 werden zwei unterschiedliche Cp-Resonanzen (δ = 104.0 u. 104.5) für die Zirconocen-einheit beobachtet. Die Kohlenstoffe einer unkomplexierten Methyleneinheit (vgl.Tab.12) geben Anlaß zu einem Resonanz-signal bei δ = 96.2 (t., $^1J_{CH}$ = 157 Hz). Eine Absorption bei δ = 17.8 (t., $^1J_{CH}$ = 152 Hz) ist einer komplexierten Olefineinheit von 36 zuzuordnen.

Die ^1H-NMR-Absorptionen unkomplexierter, nicht konjugierter, olefinischer $=CH_2$-Einheiten können bei δ = 4.46 und 4.39 (je 2H, $^2J_{HH}$ = 1 Hz) und die eines, an das Metallatom gebundenen Alkenliganden bei δ = 2.30 und -0.02 (je 2H, $^2J_{HH}$ = 3.6 Hz) beobachtet werden.

Im Einklang mit der gegenüber 37 deutlichen Hochfeldver-schiebung der Cyclopentadienyl-Resonanzen von 36, die allgemein beim Übergang von d^0-konfigurierten Zirconocen-komplexen zu d^2-Cp_2Zr-Verbindungen beobachtet wird[17,72], legt die gegenüber 37 vergleichsweise kleine, geminale Kopplungskonstante von $^2J_{HH}$ = 3.6 Hz der komplexierten Olefineinheiten eine Becshreibung von 36 als Bis(η^5-cyclo-pentadienyl)bis(olefin)zirconium(II)-Verbindung nahe :



36 37

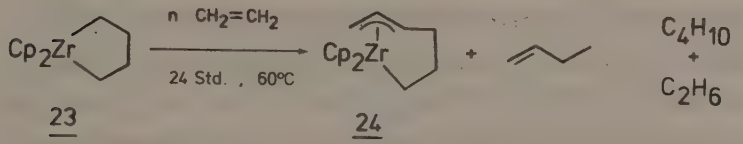
Unseres Wissens stellt damit (2,9:6,12-η-2.3.5.6-Tetrakis-(methylen)bicyclo[2.2.2]octan)zirconocen 36 das erste Beispiel eines isolierbaren Bis(olefin)komplexes eines Metalles der IV. Nebengruppe dar.

Bemerkenswerterweise ähnelt 36 im Gegensatz zu 37, dessen Eigenschaften nach den spektroskopischen Daten eher durch σ^2,π-Strukturen zutreffend zu beschreiben sind, hinsichtlich seiner spektralen Parameter den (s-trans-η^4-1.3-Dien)-zirconocen-Komplexen 7a-d. Dies stützt unsere Vermutung, daß den (s-trans-η^4-1.3-Dien)zirconocenen gegenüber ihren s-cis-Isomeren ein ausgeprägterer π-Komplexcharakter zuzuschreiben ist.

Die beobachtete Gleichgewichtsbeziehung zwischen 36 und 37 deutet an, daß Bis(olefin)metall-Komplexe früher Übergangsmetalle nicht grundsätzlich gegenüber isomeren, metallacyclischen Verbindungen thermodynamisch benachteiligt sind und somit möglicherweise bei Verwendung geeigneter Substituenten unter hinreichend milden Bedingungen auch im Gleichgewicht mit Metallacyclopentanen direkt beobachtbar sein können.

3.4 Die zirconoceninduzierte Ethylendimerisation

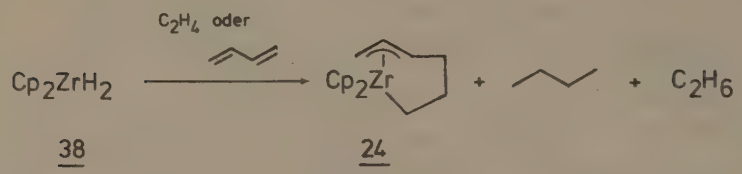
Beim Erwärmen einer ethylengesättigten, toluolischen Lösung des Zirconacyclopentans 23 auf 60°C kann in einer langsamen Reaktion der allmähliche Verbrauch des Olefins festgestellt werden (ca. 1 Äquiv. Ethylen/3 Std.). Entsprechende Absorptionen im ^{1}H-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung belegen, daß zu Beginn der Umsetzung zunächst 1-Buten und Ethan gebildet werden. Mit fortschreitender Reaktionsdauer entsteht in zunehmenden Maße auch n-Butan. Nach 24 Std. bei 60°C kommt die metallinduzierte Ethylenumwandlung, aus der schließlich ein Gemisch von n-Butan (0.94 Äquiv./Zr), 1-Buten (0.66) und Ethan (0.06) resultiert, zum Erliegen. Das ^{1}H-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigt, daß das Zirconacyclopentan 23 inzwischen vollständig in das katalytisch inaktive (1-3:6-η-Hexendiyl)-zirconocen 24 umgewandelt worden ist.



23 24

Ein ähnliches Reaktionsgemisch erhielten wir auch bei der Umsetzung des oligomeren Zirconocendihydrids 38 mit Ethylen (Toluol, 65°C, 62 Std.) oder 1.3-Butadien (Toluol, RT, 12 Std.). Neben 24 als organometallischem Produkt wurden

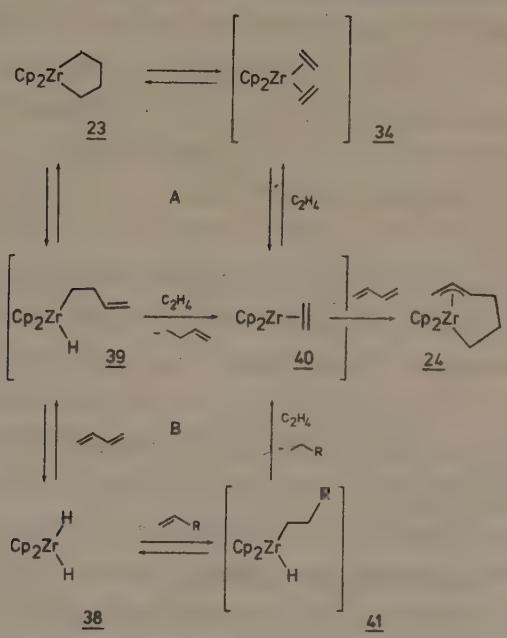
allerdings hier erhöhte Anteile hydrierter organischer Produkte (n-Butan und Ethan) erhalten.



38 24

(1-3:6-η-Hexendiyl)zirconocen 24 stellt - wie wir bereits im Zusammenhang mit der Reaktion des (s-trans-η^4-1.3-Butadien)-zirconocens 7a mit Ethylen zeigen konnten - das Produkt einer stöchiometrischen Verknüpfung von Ethylen und 1.3-Butadien an der Zirconoceneinheit dar.
Die Bildung von 24 bei der Reaktion des Zirconacyclopentans 23 mit Ethylen deutet daher auf eine intermediäre Bildung von 1.3-Butadien im Verlauf der katalytischen Ethylenumwandlung hin. Ein mechanistischer Vorschlag für die bei der beobachteten, zirconoceninduzierten Ethylendimerisierung ablaufenden Reaktionsschritte ist in Schema 5 wiedergegeben.
Ausgehend von dem mit dem isomeren Bis(ethylen)zirconocen 34 im Gleichgewicht stehenden Zirconacyclopentan 23 wird durch β-H-Eliminierung eine Alkenyl(hydrid)zirconocen-Zwischenstufe 39 gebildet, aus der 1-Buten - möglicherweise ethyleninduziert - reduktiv eliminiert wird. Die Anlagerung eines zweiten Äquivalentes Ethylen an den koordinativ

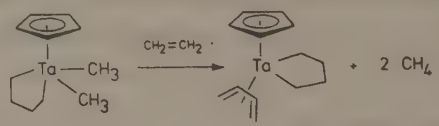
Schema 5 : Zum Ablauf der zirconoceninduzierten Dimerisierung von Ethylen.



ungesättigten Ethylen-Komplex 40 führt über das Bis(ethylen)-zirconocen 34 zur Regenerierung des Zirconacyclopentans 23 und schließt den katalytischen Kreislauf A. Als alternativer Reaktionsweg bietet sich dem Alkenyl(hydrid)zirconocen 39 eine zweite β-H-Eliminierung an, die unter Bildung eines Äquivalentes 1.3-Butadien das Zirconocendihydrid 38 generiert. Die Reaktion von 38 mit einem im Reaktionsgemisch befindlichen Olefin (Ethylen oder 1-Buten) liefert das Alkyl(hydrid)zirconocen 41, welches unter reduktiver

Eliminierung des entsprechenden Alkans und Anlagerung von Ethylen wiederum zum Ethylen-Komplex 40 führt. Die bevorzugte Reaktion dieses reaktiven Zwischenproduktes mit dem in Reaktionscyclus B gebildeten 1.3-Butadien zum (1-3:6-η-Hexendiyl)zirconocen 24 hat die irreversibele Entfernung der katalytisch aktiven Zirconocenkomplexe nach wenigen Katalysecyclen zur Folge.

Die katalytische Bildung von 1.3-Butadien aus Ethylen konnte im Gegensatz zur reduktiven Dimerisierung von Ethylen zu 1-Buten[59] bisher nur in Ausnahmefällen nachgewiesen werden[73]. Von *Pez*[73a] wurde für die Ethylendimerisation zu 1.3-Butadien an zweikernigen Titan-Hydrid-Komplexen gleichfalls eine doppelte β-H-Eliminierung eines, aus zwei Äquivalenten Ethylen gebildeten Metallacyclus vorgeschlagen. *McLain u. Schrock*[73c] stellten fest, daß die Reaktion des Tantalacyclopentans 42 mit Ethylen zur Bildung komplexgebundenen 1.3-Butadiens Anlaß gibt.



42

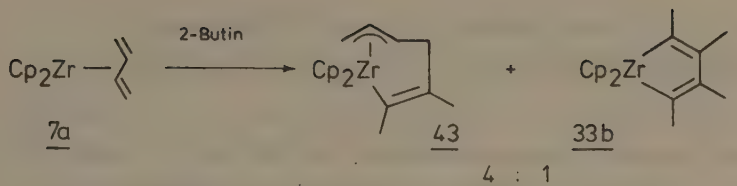
Eine grundsätzliche Schwierigkeit der Simulation katalytischer C-C-Verknüpfungen an nicht-katalytischen Modellreaktionen liegt in der zweifelhaften Vergleichbarkeit der kinetischen Eigenschaften beider Systeme begründet.

Natürlich stellt auch das Zirconacyclopentan 23 kein synthetisch verwendbaren Katalysator zur Ethylendimerisation dar. Auf Grund der vergleichbaren, hinreichend langsamen Reaktionsgeschwindigkeiten von Kettenfortpflanzung und Kettenabbruch kann die ausgehend von 23 beobachtete, zirconoceninduzierte Dimerisierung von Ethylen allerdings als ein seltenes Beispiel für ein katalytisches System angesehen werden, an dem Ablauf und Steuerung katalytischer Reaktionssequenzen an der Abfolge der gebildeten Reaktionsprodukte direkt sichtbar werden.

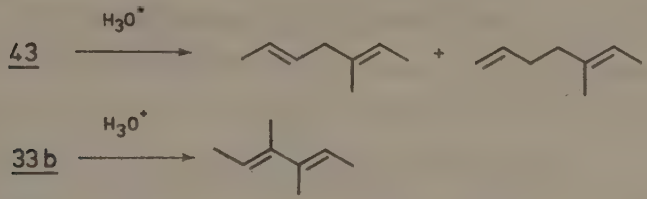
3.5 Zur Reaktion von (s-trans-η^4-1.3-Butadien)-zirconocen mit 2-Butin

Bei der Umsetzung der Gleichgewichtsmischung von (s-cis)- und (s-trans-η^4-1.3-Butadien)zirconocen 7a $\rightleftarrows$ 8a mit Ethylen (vgl.Kap.3.1) hatten wir beobachtet, daß die bevorzugte Reaktion des Isomeren mit dem ausgeprägteren Olefin-π-Komplexcharakter - 7a - für die Bildung neuer C-C-Bindungen über metallacyclische Zwischenstufen verantwortlich ist. Um zu prüfen, ob ein solcher Reaktionsverlauf auch für acetylenische Substrate gültig ist, untersuchten wir die Reaktion von 7a/8a mit 2-Butin. ^{1}H-NMR-spektroskopisch kann im Verlauf der thermischen Reaktion einer benzolischen Lösung von 7a $\rightleftarrows$ 8a mit 2-Butin

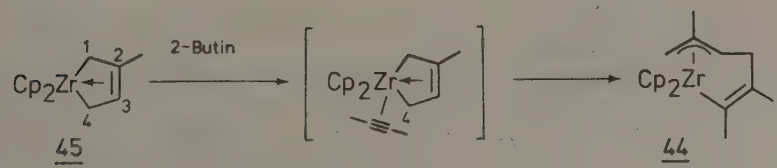
bei Raumtemperatur ebenfalls die bevorzugte Abreaktion des (s-trans-η^4-1.3-Butadien)zirconocens 7a registriert werden. Durch Nachbildung des durch die Reaktion mit 2-Butin aus dem Gleichgewicht entfernten s-trans-Isomeren 7a wird nach kurzer Zeit auch das s-cis-Isomere 8a vollständig aufgebraucht. Laut ^{1}H-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung werden zwei organometallische Produkte im Verhältnis 4 : 1 gebildet. Das zu geringerem Anteil gebildete Produkt besitzt im ^{1}H-NMR-Spektrum außer einem Singulett bei δ = 6.00 für die Cyclopentadienyl-Protonen der Zirconoceneinheit und zwei weiteren Absorptionen bei δ = 1.86 (s., 6H) und 1.76 (s., 6H) für je zwei Methylgruppen keine weiteren Resonanzsignale und ist mit dem bei der Umsetzung des Zirconacyclopentans 23 mit 2-Butin gebildeten Bis(η^5-cyclopentadienyl)zircona-2.3.4.5-tetramethylcyclopentadien 33b identisch.
Für das Hauptprodukt 43 können Absorptionen bei δ = 5.45 und δ = 5.30 (je s., 5H) für zwei inäquivalente Cyclopentadienyl-Liganden sowie jeweils ein verbreitertes Singulett bei δ = 1.96 und 1.81 (s., 3H) für zwei an einer Doppelbindung gebundene Methylgruppen registriert werden. Eine η^3-Allyl-Einheit und eine allylische CH_2-gruppe werden an einem komplexen Absorptionsmuster bei δ = 4.88, 2.88 und 2.1-1.20 erkannt.
Dem Hauptprodukt 43 der Reaktion von (s-trans-η^4-1.3-Butadien)-zriconocen 7a mit 2-Butin schreiben wir die Struktur eines (1-3:6-η-5-methyl-2.5-heptadiendiyl)zirconocens zu :



Die Hydrolyse der Reaktionsmischung liefert in Übereinstimmung mit den vorgeschlagenen Strukturen von 43 und 33b drei ungesättigte C_8-Kohlenwasserstoffe, die wir auf Grund ihrer spektralen Daten als 3-Methylheptadien-2.6, 3-Methylheptadien-2.5 und 1.2.3.4-Tetramethylbutadien-1.3 identifizieren konnten.

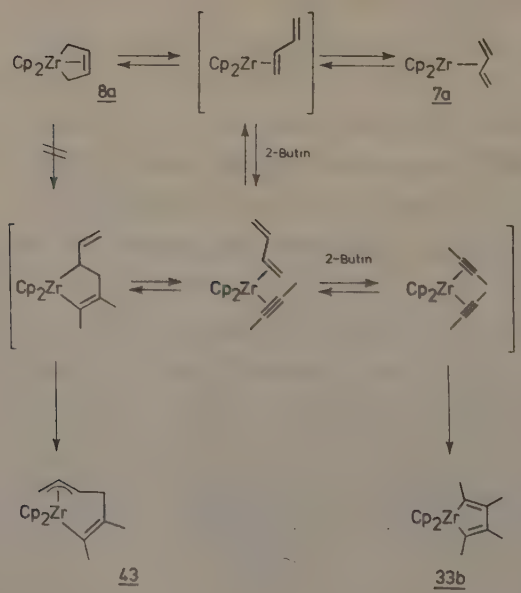


Unabhängig von unseren Untersuchungen berichtete *Nakamura*[74] kürzlich über die Bildung und röntgenographische Charakterisierung eines 43 analogen Zirconocenkomplexes 44, ausgehend von (s-cis-η^4-Isopren)zirconocen 45 und 2-Butin. Zur Bildung des (1-3:6-η-2.5-Dimethyl-2.5-heptadiendiyl)-zirconocens 41 wird dabei ein Reaktionsverlauf vorgeschlagen, der die Insertion des 2-Butins in die Zr-C_4-σ-Bindung beinhaltet.



Die Annahme eines solchen Mechanismus für die von uns beobachtete Bildung von 43 erscheint wenig zutreffend, da der Allyl-Komplex 43 bevorzugt aus einem 1.3-Dien-Komplex hohen Olefin-π-Komplexcharakters, nämlich dem (s-trans-η^4-1.3-Butadien)zirconocen 7a entsteht. Die in Konkurrenz zu 43 beobachtete Ligandenverdrängung unter Bildung des Tetramethylzirconacyclopentadiens 33b deutet vielmehr auf einen Reaktionsverlauf hin (Schema 6), der der zirconoceninduzierten Verknüpfung von 1.3-Butadien und Ethylen analog ist und sich durch die intermediäre Bildung metallacyclischer Zwischenprodukte auszeichnet.

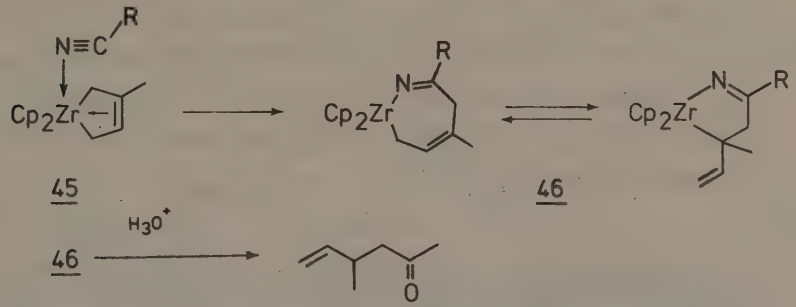
Schema 6 : Zum Mechanismus der zirconoceninduzierten Verknüpfung von 1.3-Butadien und 2-Butin



3.6 Die zirconoceninduzierte C-C-Verknüpfung von 1.3-Butadien mit Acetonitril und Carbonylverbindungen

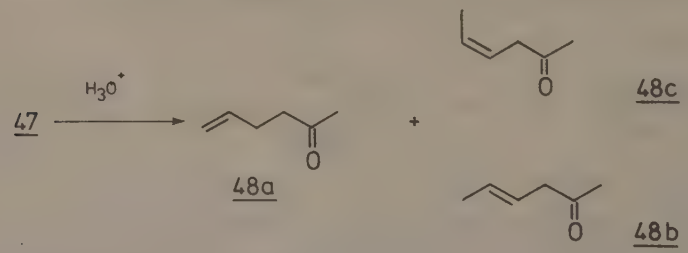
Nitrile ähneln hinsichtlich ihrer chemischen Reaktivität gegenüber Übergangsmetall-Alkyl-Komplexen dem Kohlenmonoxid und reagieren gleichfalls unter "Insertion" mit Metall-C-σ-Bindungen.

Die von *Nakamura*[75] beobachtete zirconoceninduzierte Addition von Nitrilen an Isopren wurde daher naheliegend im Sinne einer regioselektiven Insertion des Nitrils in die Zr-C_1-Bindung des (s-cis-η^4-Isopren)zirconocen-Komplexes 45 gedeutet. Für das metallorganische Additionsprodukt 46 der Reaktions von 45 mit verschiedenen Nitrilen wird eine Gleichgewichtsbeziehung zweier metallacyclischer Komplexe angenommen, deren Hydrolyse zur Bildung γ,δ-ungesättigter Ketone Anlaß gibt.



Zur Überprüfung des Reaktionsmechanismus setzten wir die Gleichgewichtsmischung der (η^4-1.3-Butadien)zirconocene 7a⇄8a mit Acetonitril um.

Die ^{1}H-NMR-spektroskopische Beobachtung des Reaktionsablaufes ergab, daß selbst unterhalb von -40°C sowohl das (s-cis-) als auch das (s-trans-η^4-1.3-Butadien)-zirconocen rasch mit Acetonitril unter Bildung mehrerer, thermisch instabiler metallorganischer Produkte abreagieren, die oberhalb -40°C schnell zu einem einheitlichen Folgeprodukt 47 isomerisieren. 47 kann bei Raumtemperatur in 54%iger Ausbeute in Form tiefroter Kristalle (Fp. = 117-118°C) als thermisch stabiles Produkt der Umsetzung von 7a⇄8a mit Acetonitril isoliert werden und stellt auf Grund seiner Elementaranalyse ein 1 : 1 - Addukt aus (η^4-1.3-Butadien)zirconocen und Acetonitril dar. Die Hydrolyse von 47 liefert drei organische Produkte, die gaschromatographisch analysiert (48a: 57.8%, 48b + 48c: 42.2%) und durch ihre spektralen Eigenschaften als isomere Hexen-2-one 48a-c identifiziert wurden.



Das ^{13}C-NMR-Spektrum von 47 zeigt bei 30°C neben zwei Singuletts für chemisch inäquivalente Cyclopentadienyl-Liganden bei δ = 106.7 und 103.1 (je d., $^{1}J_{CH}$ = 171 Hz) ein Singulett für einen quartärneren Kohlenstoff bei

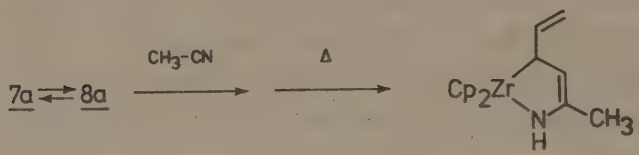
δ = 132.6, sowie zwei Dubletts bei δ = 100.6 (d., $^1J_{CH}$ = 153 Hz) und 142.5 (d., $^1J_{CH}$ = 144 Hz) für zwei olefinische C-Atome. Eine terminale $=CH_2$-Einheit gibt Anlaß zu einem Triplett bei δ = 98.1 (t., $^1J_{CH}$ = 156 Hz). Weitere Resonanzsignale bei δ = 67.2 (d., $^1J_{CH}$ = 131 Hz) und δ = 23.5 (q., $^1J_{CH}$ = 126 Hz zeigen die Anwesenheit eines trisubstituierten aliphatischen sp^3-Kohlenstoffs und einer Methylgruppe an.

Im 60-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 47 wird bei T_C = +38°C eine Koaleszenz der beiden Cyclopentadienyl-Resonanzen beobachtet, aus der eine Aktivierungsbarriere von $\Delta G^{\neq}_{38°C}$ = 15.7 $\pm$ = 0.4 kcal mol^{-1} abgeschätzt werden kann[25,41].

Bei 0°C zeigt das 250-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 47 je ein Singulett für chemisch inäquivalente Cyclopentadienyl-Liganden bei δ = 5.50 und 5.10 (s., 5H), sowie zwei Multipletts bei δ = 6.52 und 5.82 für je ein olefinisches Proton. Ein Resonanzsignal bei δ = 4.62 (m., 2H) kann einer terminalen $=CH_2$-Einheit zugeordnet werden. Neben einem Singulett bei δ = 1.58 (s., 3H) für eine Methylgruppe und einem weiteren Multiplett bei δ = 1.07 für ein aliphatisches Wasserstoffatom fällt eine verbreiterte Resonanz bei δ = 1.83 (s.,br, 1H) auf, die wir einem, an das Stickstoffatom gebundenen Wasserstoff zuordnen.

In der Tat wird die Anwesenheit einer NH-Gruppierung durch eine Absorption bei 3360 cm^{-1} im IR-Spektrum von 47 bestätigt.

Unter Berücksichtigung der spektralen Daten schlagen wir für 47 daher die Struktur eines 1,1-Bis(η^5cyclopentadienyl)--3-methyl-5-vinyl-zircona-3-pyrrolins vor.



47

Ob 47 allerdings tatsächlich durch eine "Insertion" des Nitrils in eine terminale Zr-C-Bindung des (s-cis-η^4-1.3-Butadien)zirconocen-Komplexes 8a oder über eine metallacyclische Zwischenstufe ausgehend vom (s-trans-η^4-1.3-Butadien)zirconocen 7a gebildet wird, kann wegen der hohen Reaktivität des Acetonitrils gegenüber dem komplexierten 1.3-Butadien mit dem vorliegenden experimentellen Material jedoch leider nicht entschieden werden.

Auch für die zirconoceninduzierte Verknüpfung von Isopren mit verschiedenen Carbonylverbindungen wurde von *Nakamura*[75] unabhängig von unseren Experimenten eine Carbonyladdition der Zr-C-σ-Bindung vorgeschlagen.

Wir beobachteten, daß die Umsetzung äquimolarer Mengen der Carbonylverbindungen Benzophenon (a), Aceton (b), Cyclododecanon (c), Acetophenon (d), Pinakolon (e) und Isobutyraldehyd (f) mit der Gleichgewichtsmischung 7a⇌8a nach 2-3stündiger Reaktionsdauer bei Raumtemperatur zur quantitativen Bildung einheitlicher metallorganischer Produkte 49a-f führt. Der hydrolytische Abbau von 49a-f

liefert ein Gemisch der isomeren Alkohole 53 und 54 (Tabelle 13).

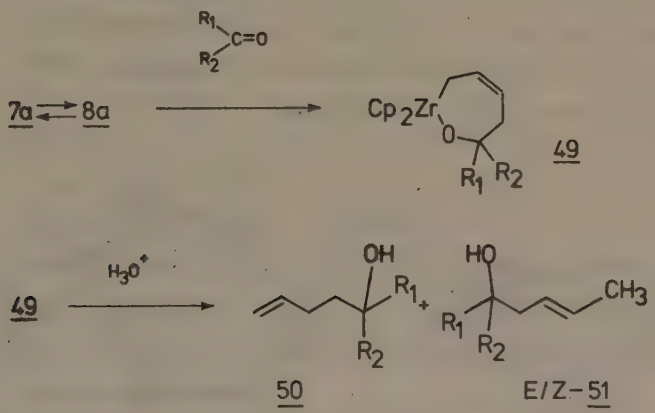


Tabelle 13 : Ausgewählte ^{1}H-NMR-Daten und Hydrolyseprodukte der Zirconocenkomplexe 49a-f [a.]

Verbg.[a.]	Cp[b.]	$-CH_2-$[b.]	$-CH=$[b.]	50+51[c.]	50 : 51[d.]
49a		e.)		65	20 : 80
49b		e.)		91	80 : 20
49c	5.78	1.60(m)	5.0,6.3(m)	64	75 : 25
49d	5.76/5.80	1.50-2.30	5.00(m)	55	60 : 40
49e	5.78/5.83	1.60-2.10	5.20-6.30	75	80 : 20
49f	5.78/5.82	1.10-2.1o	5.10-6.10	64	50 : 50

a.) a: Benzophenon, b: Aceton, c: Cyclododecanon, d: Acetophenon, e: Pinakolon, f: Isobutyraldehyd, b.) chemische Verschiebung in ppm rel. TMS, Benzol-D_6, 60 MHz, +30°C, c.) isolierte Gesamtausbeute der Hydrolyseprodukte nach chromatographischer Reinigung in %, d.) E/Z-Gemische wechselnder Zusammensetzung, e.) vgl. Tabelle 14.

Die Molekülstruktur des organometallischen Produktes 49 der Reaktion von (η^4-1.3-Butadien)zirconocen 7a/8a mit Benzophenon konnte durch Röntgenbeugung an einem geeigneten Einkristall bestimmt werden. In Abb.17 ist das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse wiedergegeben.

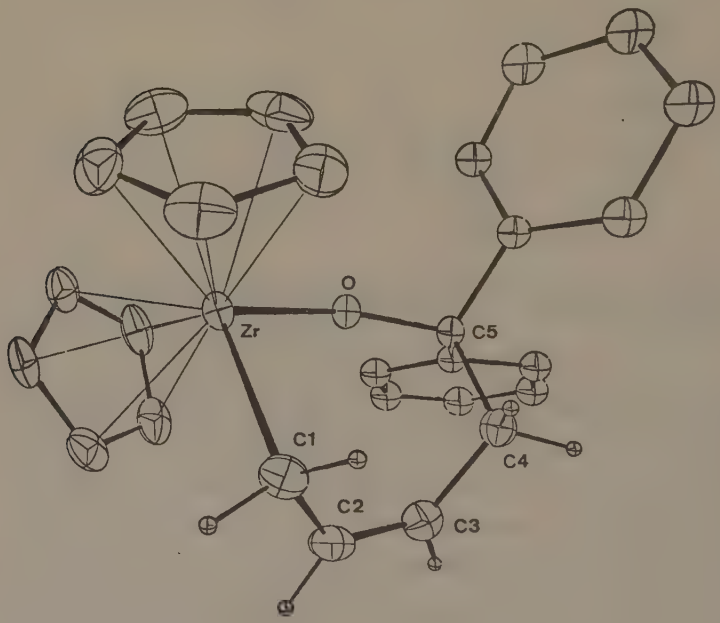


Abb. 17 : Molekulare Geometrie des Oxametallacycloheptens 49a

Die gewinkelte Zirconoceneinheit von 49a mit den Bindungsparametern Zr-C(Cp) = 2.534 Å (Mitttelwert) und O-Zr-C_1 = 91.9° ist über eine Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung

($Zr-C_1$ = 2.311 Å) und eine Metall-Sauerstoff-σ-Bindung (Zr-O = 1.946 Å) in ein siebengliedriges Ringsystem eingebaut, welches eine cis-konfigurierte C=C-Doppelbindung (C_2-C_3 = 1.351 Å) enthält und im Kristall in einer, an der "Spitze" stark abgeflachten ($Zr-O-C_5$ = 150.5°), verzerrten Wannenform vorliegt. Obwohl eine geringfügige Deformation der Winkel $Zr-C_1-C_2$ (105.5°) und $C_1-C_2-C_3$ (127.1°), sowie eine, im Vergleich zur $C(sp^2)-C(sp^3)$-Einfachbindung C_3-C_4 (1.496 Å) geringfügige Verkürzung der C_1-C_2-Bindung (1.468 Å) beobachtet werden kann, läßt sich 49a in guter Näherung als σ-Allyl-zirconocen-Komplex beschreiben.

Auch im spektroskopischen Erscheinungsbild gibt sich 49 als metallacyclischer σ-Komplex zu erkennen. Die Kohlenstoffatome des Ringsystems führen im ^{13}C-NMR-Spektrum (Abb.18) zu Absorptionen bei δ = 40.4 (t., $^1J_{CH}$ = 129 Hz, $-CH_2-$), 138,7 (d., $^1J_{CH}$ = 152 Hz,-CH=), 114.8 (d., $^1J_{CH}$ = 156 Hz,=CH-), 39.8 (t., $^1J_{CH}$ = 131 Hz, $-CH_2-$) und 92.6 (s., CPh_2).

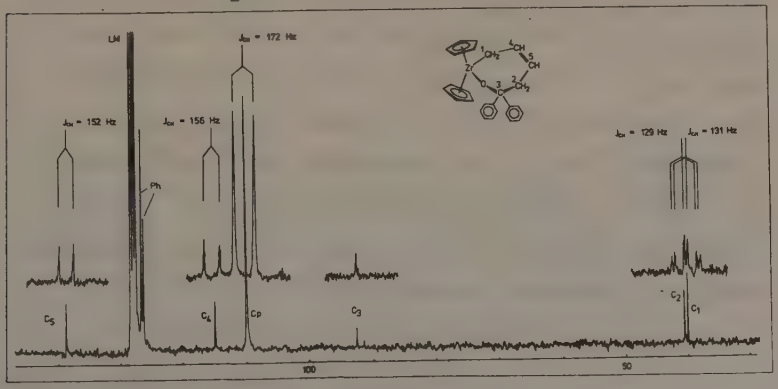


Abb. 18 : 62.9-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum von 49a, Benzol-D_6, 25°C

Ein Vergleich der ^{1}H-NMR-Spektren von 49b-f mit dem von 49a (vgl.Tab.13 u. 14) legt die Annahme einer 49a entsprechenden Struktur von 49b-f nahe. Während für den, aus dem 1.3-Butadien stammenden Molekülteil jeweils ein komplexes Aufspaltungsmuster eines 6-Spin-Systems beobachtet wird, geben sich die chemisch inäquivalenten Cyclopentadienyl-Liganden in 49d-f durch zwei charakteristische Singuletts zu erkennen.

Obgleich die bei Raumtemperatur erhaltenen ^{1}H-NMR-Spektren von 49a-c ein deutlich vereinfachtes Erscheinungsbild für die -CH_2-Wasserstoff, sowie nur ein Singulett für beide Cyclopentadienylreste besitzen, schließen wir eine prinzipiell von 49d-f verschiedene Struktur aus, da, wie sich am Beispiel der temperaturabhängigen ^{1}H-NMR-Spektren von 49a und 49b demonstrieren läßt, ein dynamisches Verhalten der Komplexe in Lösung für das variabele Erscheinungsbild der ^{1}H-NMR-Absorptionen von 49a-f verantwortlich ist. Bei hinreichend tiefen Meßtemperaturen kann das auf Grund der Röntgenstrukturanalyse erwartete ^{1}H-NMR-Spektrum von 49a registriert werden. Unterhalb einer Koaleszenztemperatur von T_C = - 43°C (49b: T_C = -41°C), die vom verwendeten Lösungsmittel (Toluol-D_8, $CHFCl_2$, Aceton-D_6) unabhängig ist, wird eine Aufspaltung der Cyclopentdienyl-Resonanzen in zwei deutlich getrennte Singuletts gleicher Intensität festgestellt. Wir nehmen an, daß die konformative Äquilibierung von 49a und 49b, d.h. die rasche entartete Ringinversion des vorliegenden Oxametalla-

cycloheptens (49a: $\Delta G^{\ddagger}_{-43°C} = 12.2 \pm 0.3$ kcal mol^{-1}, 49b: $\Delta G^{\ddagger}_{-41°C} = 12.6 \pm 0.4$ kcal mol^{-1}), die Ursache der durch dynamische ^{1}H-NMR-Spektroskopie beobachteten Topomerisierung dieser Zirconocenkomplexe ist[42,77].

Tabelle 14 : Ausgewählte NMR-Daten der Zirconocenkomplexe 49a und 49 b[a.]

	T[b.]	Cp	$-CH_2-$	-CH=CH-	$-CR_2-O-$
49a					R = Ph
^{1}H :	+70[c.]	5.68(s)	1.77(d,10) 2.48(d,10)	4.92(q,10) 6.16(q,10)	7.15(m)
	-69[d.]	6.12(s)[e] 6.22(s)	1.9-3.5(m)	5.18(m) f.)	f.)
^{13}C :	+35[g.]	109.9	39.8(t,131) 40.4(t,129)	114.8(d,156) 138.7(d,152)	92.6(s,CPh_2)
49b					R = CH_3
^{1}H :	+35[h.]	5.70(s)	1.66(d,9) 1.72(dd,9/0.5)	5.05(m) 6.22(m)	1.02(s)
	-90[d.]	6.17(s)[i] 6.21(s)	1.6-3.4(m)	5.18(m) f.)	1.02(s) 1.36(s)
^{13}C :	+35[g.]	109.7	39.2(t,120) 41.4(t,128)	114.4(d,154) 138.6(d,146)	85(s,CMe_2)

a.) chemische Verschiebung in ppm rel. TMS (Multiplizität und $^2J_{HH}$ bzw. $^1J_{CH}$ in Hz), b.) Meßtemperatur in °C, c.) Benzol-D_6, 250 MHz, d.) $CHFCl_2$, 60 MHz, e.) T_C(Cp) = -43°C, $\Delta G^{\ddagger} = 12.2 \pm 0.3$ kcal mol^{-1}, f.) z.T. durch Solvens verdeckt, g.) Benzol-D_6, 62.9 MHz, h.) Benzol-D_6, 60 MHz, i.) T_C(Cp) = -41°C, $\Delta G^{\ddagger} = 12.6 \pm 0.4$ kcal mol^{-1}.

In Tabelle 15 werden abschließend die für die Topomerisierung von 49a und 49b charakteristischen Parameter den Daten der Automerisierungen von 24 und 47 gegenübergestellt.

Tabelle 15 : Übersicht der charakteristischen Automerisierungs-Parameter der Zirconocenkomplexe 24, 47 und 49a/49b

Verbg.		LM[a.]	T_C[b.]	$\Delta\nu$[c.]	$\Delta G^{\neq}_{T_C}$[d.]
24		C_7D_8	+114	5.0	20.9
47		C_7D_8	+38	24.5	15.7
49b		$CHFCl_2$	-41	2.5	12.6
49a		$CHFCl_2$	-43	5.5	12.2

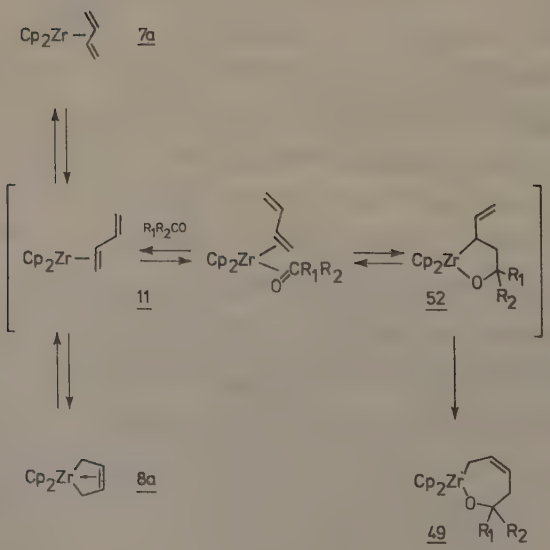
a.) Lösungsmittel, b.) Koaleszenztemperatur der Cyclopentadienyl-Resonanzen in °C, c.) Differenz der chemischen Verschiebungen im limitierenden Tieftemperaturspektrum in Hz, d.) Gibbs'sche Aktivierungsenergie der Automerisierung für die Cp-Absorptionen in $\pm$0.4 kcal mol^{-1}.

Die Bildung siebengliedriger Metallacyclen mit cis-konfigurierter, endocyclischer C=C-Doppelbindung implizieren in der Tat einen Reaktionsverlauf, der eine unmittelbare Carbonyladdition des (s-cis-η^4-1.3-Butadien)zirconocens 8a beinhaltet. Diese naheliegende Annahme steht allerdings im Widerspruch mit der Beobachtung, wonach bereits bei

Raumtemperatur das (s-trans-η^4-1.3-Butadien)zirconocen 7a deutlich rascher mit den verwendeten Carbonylverbindungen abreagiert als sein s-cis-Isomeres 8a. Letzteres besitzt im Vergleich zu 7a einen deutlich ausgeprägteren Metallalkylcharakter und sollte sich daher eigentlich als deutlich reaktiver erweisen. Wir setzten daher 7a/8a bei tiefen Temperaturen mit Benzophenon um.
Erst oberhalb -25°C wird in einer langsamen, thermisch induzierten Reaktion ($t_{1/2}$ = 1 Std. bei -20°C) die Bildung von 49a beobachtet. Unter diesen Bedingungen, die eine hinreichend schnelle thermische Isomerisierung von 7a $\rightleftarrows$ 8a unterbinden, wird ^{1}H-NMR-spektroskopisch ausschließlich die Abreaktion des (s-trans-η^4-1.3-Butadien)zirconocens 7a festgestellt, während sich 8a gegenüber der Carbonylverbindung als inert erweist. Unterhalb von -50°C wird keine nennenswerte, thermisch induzierte Reaktion mit dem Benzophenon mehr beobachtet. Bei Bestrahlung (Philips HPK 125, Pyrex) reagiert jedoch selbst bei -50°C der (s-trans-η^4 1.3-Butadien)zirconocen-Komplex 7a in wenigen Minuten unter Bildung von 49a ab. Auch der isomere (s-cis-η^4-1.3-Butadien)zirconocen-Komplex 8a ist unter photochemischer Aktivierung nicht länger bei -50°C gegenüber Benzophenon inert. In einer photochemisch induzierten Reaktion der Gleichgewichtsmischung 7a $\rightleftarrows$ 8a reagieren beide isomeren Dien-Komplexe mit vergleichbarer Geschwindigkeit rasch unter Bildung von 49a ab.

Wir schließen aus diesen Experimenten auf einen Reaktionsverlauf, der durch die Bildung eines reaktiven Zwischenproduktes eingeleitet wird, das einerseits thermisch schnell aus dem (s-trans-η^4-1.3-Butadien)zirconocen 7a und bei tieferen Temperaturen erst unter photochemischen Bedingungen auch in effektivem Maße aus dem (s-cis-η^4-1.3-Butadien)zirconocen 8a verfügbar ist.
Als eine solche Spezies bietet sich der von uns bereits im Zusammenhang mit der Bildung und Isomerisierung von 7a ⇄ 8a als Intermediat postulierte, koordinativ ungesättigte (η^2-1.3-Butadien)zirconocen-Komplex 11 an (Schema 7).

Schema 7 : Zum Mechanismus der zirconoceninduzierten Verknüpfung von 1.3-Butadien und Carbonylverbindungen

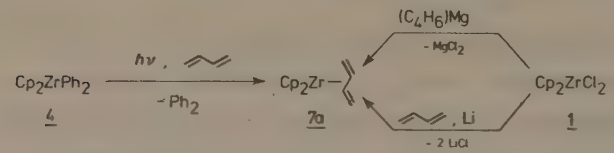


Die Koordination der Carbonylverbindung an den 16-Elektronen-Komplex 11 erfolgt mit der von *Hoffmann u. Stockis* [70] vorausgesagten Regiospezifität und wird von einer raschen Cyclisierung zu einer Oxametalla-2-vinyl-cyclopentan-Zwischenstufe 52 gefolgt. Eine weitere schnelle, thermische Umlagerung von 52 führt zum stabilen Oxametallacyclo-hepten 49.

Die sich aus den direkten Konkurrenzexperimenten ergebende, deutlich höhere Reaktivität des (s-trans-η^4-1.3-Butadien)-zirconocen-Komplexes 7a gegenüber seinem s-cis-Isomeren 8a kann als gemeinsames Fazit der Reaktionen der Gleichgewichtsmischung 7a $\rightleftharpoons$ 8a mit Ethylen, 2-Butin und verschiedenen Carbonylverbindungen festgehalten werden.
Im Einklang mit diesem Ergebnis muß nach unserer Meinung angenommen werden, daß im Falle der zirconoceninduzierten C-C-Verknüpfungen ausgehend von (η^4-1.3-Butadien)zirconocen-Komplexen Reaktionswege über metallacyclische Zwischenstufen mit "klassischen Insertionsmechanismen" konkurrieren oder sogar diesen teilweise überlegen sein können.

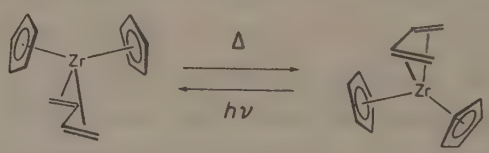
4. Zusammenfassung

Es wurde die Synthese, Struktur und Reaktivität von (η^4-1.3-Dien)zirconocen-Komplexen untersucht.
Unter kinetischer Kontrolle führt die Umsetzung von (2-Buten-1.4-diyl)magnesium 6 mit Zirconocendichlorid 1 ebenso wie die Photolyse von Diphenylzirconocen 4 und die Reduktion von 1 mit Lithium in Gegenwart von 1.3-Butadien zur Bildung des (s-trans-η^4-1.3-Butadien)zirconocens 7a.



4 7a 1

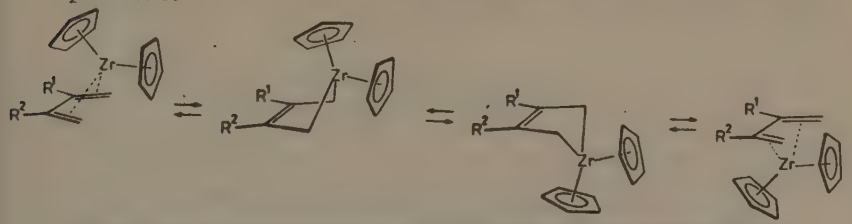
In einer thermisch induzierten, reversibelen Reaktion lagert sich unter thermodynamischer Kontrolle 7a intramolekular in das (s-cis-η^4-1.3-Butadien)zirconocen 8a um.



7a 8a

Eine Reihe von Zirconocenkomplexen mit substituierten 1.3-Dien-Liganden konnte ebenfalls ausgehend von 4 oder 1 synthetisiert und charakterisiert werden. Isomere (s-cis)- und (s-trans-η^4-1.3-Dien)zirconocene werden dabei an ihren zum Teil ungewöhnlichen spektroskopischen Parametern erkannt und unterschieden. Als Charakteristikum von

(s-cis-η^4-1.3-Dien)zirconocen-Komplexen wird eine thermisch induzierte, degenerierte Umlagerung beobachtet und als intramolekulare Wanderung der Zirconoceneinheit interpretiert.



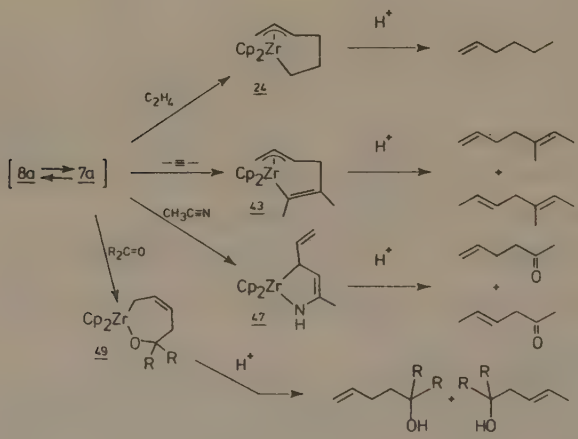
Durch Röntgenstrukturanalysen geeigneter Einkristalle kann für die (s-cis-η^4-1.3-Dien)zirconocene 8c, 8d und 8e im Einklang mit ihren spektroskopischen Daten eine σ^2,π - Grundzustandsstruktur mit abgestuftem "Metallacyclopenten-Charakter" nachgewiesen werden.

In Übereinstimmung mit einem aus den spektroskopischen und strukturellen Parametern abgeleiteten Grundzustandeffekt reagieren die (s-cis-η^4-1.3-Dien)zirconocene 8a-d unterschiedlich rasch mit Kohlenmonoxid. Nach der Hydrolyse der metallorganischen Carbonylierungsprodukte werden dabei 3-Cyclopentenone isoliert.

Die zirconoceninduzierte Verknüpfung von 1.3-Butadien mit Ethylen, 2-Butin, Acetonitril und einigen Carbonylverbindungen wurde ausgehend von der Gleichgewichtsmischung 7a $\rightleftharpoons$ 8a untersucht.

Die Hydrolyse der jeweils primär gebildeten, isolierten metallorganischen Produkte, von denen das (1-3:6-η - Hexendiyl)zirconocen 24 und das Diphenyl-7-oxa-zircona-2-

cyclohepten 49a (R = Ph) auch durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten, gibt Anlaß zur Bildung von C_6- und C_8-Kohlenwasserstoffen sowie ungesättigten Ketonen und Alkoholen.



Aus der bei der Bildung der Allyl-Komplexe 24, 43 und 49 beobachteten, bevorzugten Abreaktion des Isomeren mit dem deutlich ausgeprägteren Olefin-π-Komplexcharakter - dem (s-trans-η^4-1.3-Butadien)zirconocen 7a - wird auf einen Reaktionsweg geschlossen, der im Gegensatz zum "klassischen Insertionsmechanismus" über metallacyclische Zwischenstufen abläuft.

Mit dem (2,9:6,12-η- 2.3.5.6-tetrakis(methylen)bicyclo-[2.2.2]octan)zirconocen 36 wurde das erste Beispiel einer

isolierbaren Bis(olefin)zirconium(II)-Verbindung synthetisiert und spektroskopisch charakterisiert.

5. Beschreibung der Versuche

5.1 Allgemeine Bemerkungen

Die Durchführung aller Reaktionen mit Beteiligung metallorganischer Reagenzien wurde unter striktem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit (Schlenk-Technik) in einer Argonatmosphäre durchgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch absolutiert und nach mehrfachem Entgasen mit Argon gesättigt. Als Trocknungsmittel fand Lithiumaluminiumhydrid für Ether, Tetrahydrofuran und niedrigsiedende, aliphatische Kohlenwasserstoffe (Pentan, Hexan) sowie Benzophenon/Kalium für Benzol und Toluol Verwendung. Alle chlorierten Kohlenwasserstoffe wurden über Diphosphorpentoxid (Sicapent, Fa.Merck) getrocknet.
Der Gehalt an aktivem Metallorganyl der in Lösung hergestellten Organolithium-Verbindungen wurde jeweils vor Gebrauch titrimetrisch ermittelt[78].
Zur ^{1}H-NMR-spektroskopischen Untersuchung standen folgende Spektrometer zur Verfügung: Varian A-60-D und EM 360, sowie Bruker WP-80-FT und WP-250-FT. Messungen bei variabeler Temperatur wurden mit dem Gerät Varian NV-14 (60 MHz) durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen sind bezogen auf Tetramethylsilan (0.00 ppm, δ-Skala, innerer Standard). Zur Beschreibung der Signale werden angegeben: Signalform (s = Singulett, d = Dublett, q = Quartett, m = Multiplett), Kopplungskonstante J in Hz, Zahl der Protonen, Zuordnung.
Die Aufnahme der ^{13}C-NMR-Spektren erfolgte an einem Bruker WP-250-FT (62.86 MHz)-Spektrometer. Als innere Standards dienten $CDCl_3$ (77.0 ppm) und C_6D_6 (128.0 ppm) bezogen auf Tetramethylsilan (0.00 ppm). Die Multiplizitäten (Abkürzungen s.o.) ergaben sich aus Messungen, die unter "off-resonance"-Bedingungen aufgenommen wurden.
Zur Aufnahme der IR-Spektren wurden die Perkin-Elmer Gitterspektrometer 325, 225 und 257 verwendet. Die Kompensation

von Lösungsmittelabsorptionen wurde mit einer Referenzzelle variabeler Schichtdicke durchgeführt.
Für massenspektroskopische Untersuchungen stand ein CH 5 MAT-Varian zur Verfügung. Die Isotopenverteilung von natürlich vorkommenden Zirconium (51.5% ^{90}Zr, 11.2% ^{91}Zr, 17.1% ^{92}Zr, 17.4% ^{94}Zr und 2.8% ^{96}Zr) gibt Anlaß zu einem charakteristischen Erscheinungsbild zirconhaltiger Fragmente. Die Zuordnung einzelner Peaks (m/e) erfolgt anhand der am häufigsten vorkommenden Isotope (^{90}Zr, ^{12}C und ^{1}H).
Ein Hewlett-Packard 5750 G Research Chromatograph unter Verwendung eines Perkin-Elmer M2 Calculating Integrators stand für die gaschromatographischen Analysen bereit. Präparative gaschromatographische Trennungen wurden an einem Varian Aerograph 90P durchgeführt. Die jeweils verwendete stationäre Phase, sowie die Arbeitstemperaturen sind im Text angegeben. Als Trägergas fand Helium (Strömungsgeschwindigkeit: 60ml/min., analyt. bzw. 100ml/min., präp.) Verwendung.
Präparative säulenchromatographische Trennungen wurden an aufgeschütteten Kieselgel-Säulen durchgeführt (Kieselgel 60, 0.063-0.2 mm, Fa.Merck). Die Trennungen wurden dünnschichtchromatographisch verfolgt (Kieselgel 60, F 254 Fertigplatten, Fa.Merck).
Die angegebenen Schmelzpunkte wurden in einer Schmelzpunktsbestimmungsapparatur nach Dr. Tottoli (Fa.Büchi, Schweiz) gemessen und sind unkorrigiert.
Das Mikroanalytische Laboratorium der Fa.Dornis & Kolbe, Mülheim/Ruhr erstellte mit großer Sorgfalt alle Elementaranalysen.

Herrn *Prof.Dr.C.Krüger*, (Max-Planck-Institut f.Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr) und Herrn *Prof.Dr.J.L.Atwood*, (Alabama, USA) mit ihren Mitarbeitern danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen 7a, 8c, 8d, 8e (Krüger), sowie 24 und 49a (Atwood) und ihr großes Interesse an dieser Arbeit.

Für die Zusendung des 2.3-Dimethylenbicyclo[2.2.2]octans und des 2.3.5.6-Tetrakismethylenbicyclo[2.2.2]octan 35 sind wir Herrn *Prof.Dr.P.Vogel* (Lausanne, Schweiz) dankbar.

Herrn *Prof.Dr.W.R.Roth*, Herrn *Prof.Dr.F.G.Klärner*, Herrn *Priv.-Doz.Dr.E.K.G.Schmidt* und Herrn *Priv.-Doz.Dr.O.Ermer* danke ich für zahlreiche Ratschläge und hilfreiche Diskussionen.

Den nachfolgenden Herren und ihren Mitarbeitern danke ich für die von ihnen durchgeführten Messungen und Arbeiten: *Dr.W.Dietrich* (^{13}C- und ^{1}H-FT-NMR-Spektroskopie), *Dr.D.Müller* (Massenspektroskopie), *Ing.grad.R.Breuckmann* (Gaschromatographie), *Ing.grad.F.Behle* (^{13}C-NMR-Tieftemperaturmessungen), *Ing.grad.K.Körner* und *R.Döring* (80-MHz-^{1}H-NMR-FT-Spektren).

Herrn *Dipl.-Chem.T.Mühlenbernd* danke ich für die Aufnahme einiger IR-Spektren.

Allen Mitarbeitern des Institutes - vornehmlich aber Herrn *Dipl.Chem.K.Berg* - danke ich für vielfältige Anregungen und die gute Zusammenarbeit.

Mein besonderer Dank für sein stets gezeigtes, großes Interesse und die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit gilt Herrn *Priv.Doz.Dr.G.Erker*.

5.2 Darstellung und Carbonylierung von (η^4-1.3-Dien)-zirconocen-Komplexen

Darstellung von Zirconocendichlorid (1)

Gemäß einer Literaturvorschrift[79] werden aus 234 g (1 mol) Zirconium(IV)-chlorid (Fa.Merck-Schuchard) durch Umsetzung mit einer Lösung von Cyclopentadienyl-natrium in THF 243 g (78.4% d.Th) Zirconocendichlorid in Form weißer, derber Kristalle erhalten.

Darstellung von (2-Buten-1.4-diyl)magnesium (6)

30.5 g (48.3% d.Th) (2-Buten-1.4-diyl)magnesium wurden aus 15 g aktiviertem Magnesium und 25 ml 1.3-Butadien nach einer Literaturvorschrift[80] erhalten.

Darstellung von Diphenylzirconocen (4)

Diphenylzirconocen wurde nach einer Literaturvorschrift[81] aus 20.0 g (68.7 mmol) Zirconocendichlorid 1 und zwei Äquivalenten Phenyllithium hergestellt. Es wurden 20.9 g (85.5% d.Th) Diphenylzirconocen erhalten.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6.15 (s, 10H, Cp), 6.95-7.40 (m, 10H, -Ph)

Darstellung von (η^4-1.3-Butadien)zirconocen (7a/8a)

Alle in dieser Arbeit beschriebenen (η^4-1.3-Dien)zirconocen-Komplexe sind prinzipiell entweder durch photoinduzierte, reduktive Eliminierung von Biphenyl aus Diphenylzirconocen 4 (Methode B), Reduktion von Zirconocendichlorid 1 mit Li-Pulver (Methode C) oder durch Umsetzung des entsprechenden Metallocendichlorids mit (2-Buten-1.4-diyl)magnesium 6

(Methode A) erhältlich. Da die Arbeitsvorschriften für die Darstellung der einzelnen Zirconocenkomplexe jeweils nahezu identisch sind, werden alle drei Methoden zunächst exemplarisch anhand der Synthese von 7a/8a beschrieben.

Methode A : Umsetzung von Zirconocendichlorid 1 mit (2-Buten-1.4-diyl)magnesium

Zu einer Mischung aus 10.0 g (34.2 mmol) Zirconocendichlorid und 7.5 g (34.0 mmol) (2-Buten-1.4-diyl)magnesium gibt man bei 0°C langsam unter Rühren 250 ml Toluol und läßt die, sich allmählich rotfärbende Reaktionsmischung auf Raumtemperatur kommen. Anschließend rührt man noch 2 Std. bei 25°C nach und filtriert aus der tiefroten Suspension die schwerlöslichen Magnesiumsalze über eine Fritte G4 ab.
Nach Einengen im Hochvakuum bei 40°C erhält man 7.75 g (82.5% d.Th) der Gleichgewichtsmischung aus (s-trans-) und (s-cis-η^4-1.3-Butadien)zirconocen im Verhältnis 45:55 als feinkristallines, rotes Material.

Methode B : Photoinduzierte, reduktive Eliminierung von Biphenyl aus Diphenylzirconocen 4

In einer konventionellen Pyrex-Photolyseapparatur, bestehend aus einem wassergekühlten Lichtschacht mit Vakuummantel und einer UV-Lampe (Fa.Philips, HPK125), sowie magnetisch rührbarem 500 ml Reaktionsgefäß (Pyrex) belichtet man 15 Std. bei -20 bis -30°C eine gut gerührte Suspension von 7.7 g (20.0 mmol) Diphenylzirconocen 4 in einer Lösung von 1.7 g (31.0 mmol) 1.3-Butadien in 250 ml Ether. Die resultierende rote Lösung wird von einer geringen Menge an polymerem Niederschlag abfiltriert und bei Raumtemperatur im Hochvakuum ($p = 10^{-4}$ Torr) zur Trockene eingeengt. Aus dem Rückstand extrahiert man bei 0°C zweimal mit jeweils 50 ml kaltem Pentan das entstandene Biphenyl. Anschließend wird der Rückstand bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet.

Es werden 3.0 g (50.2% d.Th) der Gleichgewichtsmischung 7a/8a in Form eines orangeroten Pulvers erhalten.

Methode C : Reduktion von Zirconocendichlorid 1 mit Lithium-Pulver

Bei -78°C gibt man zu einer Suspension von 30.0 g (0.1 mol) Zirconocendichlorid 1 und 2.0 g (0.3 mol) Lithium-Pulver (2%ig mit Na legiert, Metallgesellschaft AG) in 350 ml Ether 6.0 g (0.1 mol) 1.3-Butadien. Im Verlauf von 2Std. erwärmt man allmählich auf Raumtemperatur. Bereits oberhalb -70°C zeigt eine Rotfärbung des Reaktionsgemisches die einsetzende Umsetzung an. Man rührt 2 Std. bei 25°C nach und entfernt anschließend das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird mit 1000 ml Benzol aufgerührt. Alle unlöslichen Li-Rückstände werden über eine Glasfritte G4 abfiltriert und die klare, tiefrote benzolische Lösung bei 40°C im Vakuum zu Trockene eingeengt. Es werden 20.8 g (73.1% d.Th) der Gleichgewichtsmischung des (s-trans)- und des (s-cis-η^4-1.3-Butadien)-zirconocens 7a/8a erhalten. Beim Umkristallisieren von 7a/8a aus Toluol bei -50°C kristallisiert das (s-trans-η^4-1.3-Butadien)zirconocen 7a isomerenrein in Form rubinroter Kristalle vom Schmelzpunkt Fp. = 157-158°C aus.

$C_{14}H_{16}Zr$ (275.5) Ber. C 61.04 H 5.85 Gef. C 60.86 H 5.98 - MS: m/e = 274(M^+), 220(Cp_2Zr^+) - ^{1}H-NMR(C_7D_8,-53°C), 8a: δ = 5.33 u. 4.78 (s, 5H, Cp), 4.85 (m, 2H, H_{meso}), 3.15 (m, 2H, H_{syn}) u. -0.70 (m, 2H, H_{anti}), 7a: δ = 4.80 (s, 10H, Cp), 3.20 (m, 2H, H_{syn}), 2.90 (m, 2H, H_{meso}) u. 1.20 (m, 2H, H_{syn}) - ^{13}C-NMR(C_6D_6,+30°C), 8a: δ = 112.1 (d, J_{CH}= 156 Hz, $C_{2,3}$), 102.1 (d, J_{CH}= 165 Hz, Cp), 49.6 (t, J_{CH}= 144 Hz, $C_{1,4}$), 7a: δ = 99.3 (d, J_{CH}= 171 Hz, Cp), 95.8 (d, J_{CH}= 152 Hz, $C_{2,3}$) u. 59.0 (dd, J_{CH}= 149/159 Hz, $C_{1,4}$) - IR (C_6D_6), 8a: ν = 3095, 1440, 1055, 1015, 910 u. 795 cm^{-1}, 7a: ν = 3100, 1440, 1070, 1023, 965, 896 u. 795 cm^{-1} - UV (Et_2O), 8a: λ = 430 nm, ϵ = 875, 7a: λ = 365 nm, sh.

Kristalle zur Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung wurden durch kontinuierliches Abkühlen einer bei 0°C gesättigten Lösung von 7a in Toluol auf -35°C im Laufe von 72 Std. erhalten.
Die thermisch induzierte Isomerisierung 7a⟶8a wurde als zeitabhängige Konzentrationsänderung im ^{1}H-NMR-Spektrometer bei 10.5°C verfolgt[82] und kann durch ein Geschwindigkeitsgesetz 1.Ordnung ($k = 1.85 \cdot 10^{-5} s^{-1}$) beschrieben werden[25]. Den jeweiligen Konzentrationen von 7a und 8a wurden dabei die Integralhöhen der entsprechenden Cyclopentadienyl-Absorptionen zugrunde gelegt.
Mit Hilfe der *Eyring-Gleichung*[25]

$$\Delta G^{\ddagger} = - RT \ln(hk/k_b T)$$

($R = 8.314\ J\ K^{-1}mol^{-1}$, $h = 6{,}626 \cdot 10^{-34} Js$, $k_b = 1.381 \cdot 10^{-23}\ JK^{-1}$, T = Meßtemperatur in °C, k = Geschwindigkeitskonstante in s^{-1})

kann eine Gibbs'sche Aktivierungsenergie von
$\Delta G^{\ddagger}(10.5°C) = 22.7 \pm 0.3$ kcal mol^{-1} für die thermische Umlagerung 7a⟶8a abgeschätzt werden.

Reaktion von 7a/8a mit Kohlenmonoxid

8.3 g (30.1 mmol) der Gleichgewichtsmischung 7a/8a wurden in 350 ml Benzol gelöst und 24 Std. bei 25°C in einer CO-Atmosphäre gerührt. Aus einer Gasbürette werden dabei 680 ml (30 mmol) CO aufgenommen. Nach Entfernung der Lösungsmittel im Vakuum wird der Rückstand in 50 ml Ether suspendiert und bei 0°C mit 30 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Man rührt noch 1 Std. bei 25°C nach, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wässrige Phase zweimal mit je 25 ml Ether. Nach Trocknen der vereinigten organischen Lösungen über Magnesiumsulfat liefert die

fraktionierende Destillation 260 mg (10.4% d.Th) eines äquimolaren Gemisches der isomeren 3- bzw. 2-Cyclopentenone 18a/18b .

^{1}H-NMR (C_6D_6,+30°C), 18a: δ = 5.60 (s, 2H, -CH=), 2.47 (s, 4H,-CH_2-), 18b: δ = 6.95 u. 5.90 (m, je 1H, -CH=), 1.93 (m, 4H,-CH_2-).

Darstellung von (s-cis-η^4-2.3-Dimethylbutadien)zirconocen 8b

Methode B : Aus 5.84 g (15.5 mmol) Diphenylzirconocen 4 und 2.80 g (34.0 mmol) über Natrium getrocknetes 2.3-Dimethyl-1.3-butadien in 500 ml Ether werden nach Umkristallisieren aus Toluol 2.26 g (58.2% d.Th) 8b erhalten.
Methode C : Die Umsetzung von 30.0 g (0.1 mol) Zirconocendichlorid 1 mit 2.0 g (0.3 mol) Li/Na-Pulver in einer Lösung von 8.5 g (0.1 mol) 2.3-Dimethyl-1.3-butadien in 350 ml Ether liefert 25.4 g (81.4% d.Th) (s-cis-η^4-2.3-Dimethylbutadien)zirconocen 8b vom Schmelzpunkt Fp. = 162°C

$C_{16}H_{20}Zr$ (303.6) Ber. C 63.30 H 6.64 Gef. C 63.28 H 6.76

MS: m/e = 302(M^+), 220(Cp_2Zr^+) - ^{1}H-NMR (C_7D_8,-60°C): δ = 5.49 u. 5.10 (s, 5H, Cp), 3.27 (d, J_{AX}= 9.7 Hz, H_{syn}), 1.90 (s, 6H, -CH_3), -0.61 (d, J_{AX}= 9.7 Hz, H_{anti}); (C_7D_8,+60°C): δ = 5.42 (s, 10H, Cp), 1.89 (s, 6H,-CH_3) u. 1.26 (s, 4H, -CH_2-) - ^{13}C -NMR (C_6D_6,+30°C): δ = 119.9 (s, $C_{qt.}$), 103.1 (d, J_{CH}= 171 Hz, Cp), 55.5 (t, J_{CH}= 140 Hz, H_2C=), 24.1 (q, J_{CH}= 125 Hz,-CH_3) - IR (C_6D_6): 3100, 3005, 2910, 1505, 1440, 1340 u. 1018 cm^{-1}.

Reaktion von 8b mit Kohlenmonoxid

Die Carbonylierung von 7.5 g (24.7 mmol) 8b in 350 ml Benzol erfordert im Verlauf von 22 Std. bei Raumtemperatur 560 ml (25mmol) Kohlenmonoxid. Eine Probe der rotbraunen Reaktionslösung wurde eingeengt und ^{1}H-NMR-spektroskopisch analysiert.

^{1}H-NMR (C_6D_6,+30°C) 17b: δ = 6.18 (s, 10H, Cp), 5.29 (s, 1H, enolat) 2.92 (m, 2H, $-CH_2-$), 2.10-1.95 (m, $-CH_3$) - IR (C_6D_6): ν = 3100, 2915, 1635, 1555, 1440, 1310, 1245, 1154, 1014, 790, 731 u. 645 cm^{-1}.

Eine weitergehende Reinigung des metallorganischen Produktes 17b durch Extraktion oder fraktionierte Kristallisation zum Zwecke der eindeutigen Identifizierung erwies sich als erfolglos. Es wurde daher mit NH_4Cl-Lösung hydrolysiert und organisch aufgearbeitet, wie bei der Carbonylierung von 7a/8a beschrieben. Die fraktionierende Destillation lieferte 1.6 g (60.6% d.Th) 3.4-Dimethyl-3-cyclopenten-1-on 18c als viskose, leicht gelbliche Flüssigkeit von charakteristischem Geruch.

MS: m/e = 110(M^+), 82(M^+-CO), 67($C_5H_7^+$), 39($C_3H_3^+$) - ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, +30°C): δ = 1.73 (m, 6H, $-CH_3$), 2.81 (m, 4H,$-CH_2-$) - IR (NaCl,neat): ν = 2980, 2915, 2880, 1745(C=O), 1672(C=C), 1442, 1400, 1380, 1220, 1168, 805 u. 679 cm^{-1}.

Darstellung von (s-cis-η^4-2.3-Diphenylbutadien)zirconocen 8c

Methode B : Die Belichtung einer Lösung von 10.3 g (27.1 mmol) Diphenylzirconocen 4 in 350 ml Toluol in Gegenwart von 5.95 g 2.3-Diphenyl-1.3-butadien liefert nach üblicher Aufarbeitung 6.20 g (54.6% d.Th) (s-cis-η^4-2.3-Diphenylbutadien)zirconocen 8c in Form eines braunroten Pulvers. Die zur röntgenographischen Strukturbestimmung verwendeten Einkristalle (Fp. = 175°C) wurden durch isotherme Diffusion von Pentan in eine bei Raumtemperatur gesättigte, toluolische Lösung von 8c bei 25°C im Verlauf von 8 Wochen erhalten.

^{1}H-NMR ($CHFCl_2$,-129°C): δ = 6.18 u. 5.83 (s, 5H, -Cp), 3.58 (d, J_{AX}= 10.5 Hz, H_{syn}), -0.18 (d, J_{AX}= 10.5 Hz, H_{anti}); (C_7D_8,-64°C): δ = 7.83 (m, 10H, Ph), 6.00 (s, 10H, Cp), 2.70 (s, 4H,$-CH_2-$) - ^{13}C-NMR (C_6D_6,+30°C): δ = 144.3 (s, $C_{2,3}$), 130.0, 129.8 u 125.5 (-Ph, z.T. verdeckt), 107.5 (d, J_{CH}= 167 Hz, Cp) u. 63.5 (t, J_{CH}= 138 Hz, $C_{1,4}$).

Reaktion von 8c mit Kohlenmonoxid

Eine Lösung von 3.3 g (7.7 mmol) 8c in 300 ml Toluol reagiert im Verlauf von 6 Std. bei 25°C mit 175 ml (7.8mmol) CO. Nach Hydrolyse der metallorganischen Reaktionsmischung mit NH_4Cl-Lösung und anschließender Chromatographie an Kieselgel (Hexan/Ether 3:1) erhält man 1.25 g (69.0% d.Th.) 3.4-Diphenyl-3-cyclopenten-1-on 18d in Form weißer Nadeln vom Schmelzpunkt Fp. = 147°C. Das erhaltene Produkt wurde mit - aus einer unabhängigen Synthese[83] gewonnenem - authentischem Material verglichen. Beide Substanzen erwiesen sich hinsichtlich ihrer Schmelzpunkte sowie ihrer spektroskopischen Eigenschaften als identisch.

^{1}H-NMR (CCl_4,+30°C): δ = 7.12 (s, 10H, -Ph), 3.37 (s, 4H, $-CH_2-$) - IR (KBr): ν(C=O) = 1752 cm^{-1}.

Darstellung des (s-trans-η^4-2.3-Dimethylbutadien)- und des (s-trans-η^4-2.3-Diphenylbutadien)zirconocens 7b und 7c

Die (s-trans-η^4-1.3-Dien)zirconocene 7b und 7c erweisen sich als thermisch wesentlich instabiler als ihre entsprechenden s-cis-Isomeren 8b und 8c, und wurden daher nicht isoliert. Lösungen der (s-trans-η^4-1.3-Dien)zirconocene 7b und 7c erhält man durch 3-4 stündiges Belichten (Pyrex, HPK 125) toluolischer Lösungen von 8b und 8c unterhalb von -50°C.

^{1}H-NMR (C_7D_8,-64°C), 7b: δ = 4.83 (s, 10H, Cp), 3.73 (d, $^2J_{HH}$= 4.4 Hz, H_{syn}), 1.49 (s, 6H, $-CH_3$), 1.43 (d, 2H, $^2J_{HH}$= 4.4 Hz, H_{anti}), 7c (C_7D_8,-29°C): δ = 8.00 (m, 10H, Ph), 5.39 (s, 10H, Cp), 5.10 (d, 2H, $^2J_{HH}$= 5.0 Hz, H_{syn}), 3.25 (d, $^2J_{HH}$= 5.0 Hz, 2H, H_{anti}).

Die Geschwindigkeitskonstanten der thermisch induzierten Umlagerungen 7b → 8b [82] und 7c → 8c wurden ebenfalls ^{1}H-NMR-spektroskopisch anhand der Zeitabhängigkeit der

der Intensitätsabnahme entsprechender Cyclopentadienyl-Resonanzen bestimmt (7b: T = -25°C, k = $4.9 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}, $\Delta G^{\neq}(-25°C) = 18.2 \pm 0.3$ kcal mol^{-1}, 7c : T = +5°C, k = $1.8 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}, $\Delta G^{\neq}(+5°C) = 21.0 \pm 0.3$ kcal mol^{-1}) *).

Darstellung von (η^4-2.3-Dimethylenbicyclo[2.2.1]heptan)-zirconocen 8e

Methode C : Eine Suspension von 5.5 g (18.8 mmol) Zirconocendichlorid 1 und 0.55 g (80 mmol) Li/Na-Pulver sowie 2.45 g (22.7 mmol) 2.3-Dimethylenbicyclo[2.2.1]heptan**) in 300 ml Ether werden wie beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält 3.9 g (63.2% d.Th) (η^4-2.3-Dimethylenbicyclo[2.2.1]heptan)zirconocen 8e in Form orangeroter Kristalle vom Schmelzpunkt Fp.= 106°C. Das das Produkt sehr gut in Pentan löslich ist, wird auf die übliche Pentanextraktion verzichtet und direkt fraktioniert aus Toluol umkristallisiert. Einkristalle von 8e wurden durch langsames, kontinuierliches Abkühlen einer bei 25°C gesättigten toluolischen Lösung auf -50°C (0.3°C/Std.) erhalten.

$C_{19}H_{22}Zr$ (341.6) Ber. C 66.81 H 6.49 Gef. C 67.19 H 6.19

MS: m/e = 340(M^+), 220(Cp_2Zr^+) - ^{1}H-NMR (C_6D_6,+30°C): δ = 5.44 u. 5.14 (s, 5H, Cp), 2.81(s,br, 2H, Brückenkopf), 2.81 u. -0.33 (AA'XX', je 2H, $^2J_{HH}$ = 10 Hz, $=CH_2$), 1.85-0.81 (m, 6H, $-CH_2-$) - ^{13}C-NMR (C_6D_6,+30°C): δ = 124.2 (s, C_q), 105.2 u. 102.4 (d, J_{CH}= 174 Hz, Cp), 52.1 (d, J_{CH}= 145 Hz, Brückenköpfe), 42.3 (t, J_{CH}= 130 Hz,$-CH_2$-Brücke), 40.1(d, J_{CH}=135 Hz, $H_2C=$) u. 29.4(t, J_{CH}= 135 Hz, $-CH_2-CH_2$) - (vgl.Abb.19)

---

*) Meßwerte vgl.: Diplomarbeiten J.Wicher und K.Engel, Bochum 1979/80

**) Für die Bereitstellung des 2.3-Dimethylenbicyclo[2.2.1]heptans danke ich Herrn J.Jäger.

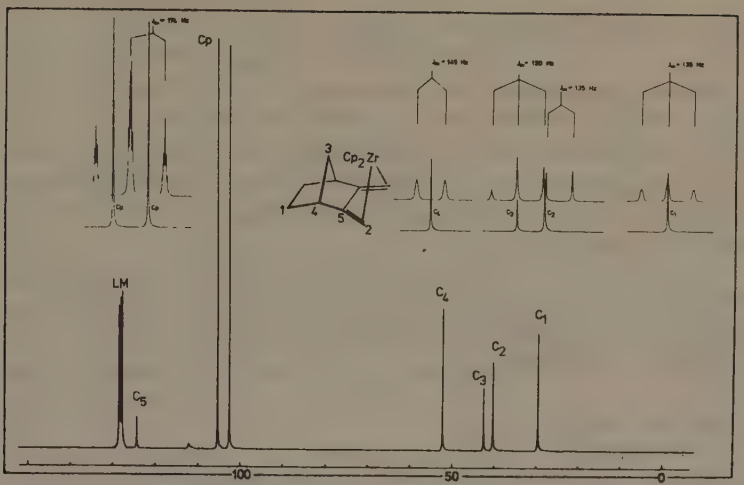


Abb.19 : 62.9-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum des Zirconocenkomplexes 8e

Darstellung von(η^4-1.2.5.6-Tetramethyl-3.4-dimethylen-tricyclo[3.1.0.0$^{2.6}$]hexan)zirconocen 8d

a.) Nach einer Literaturvorschrift[84] wurden ausgehend von 13.5 g (83.3 mmol) Hexamethyldewarbenzol nach zweifacher Kugelrohrdestillation des Rohproduktes 8.56 g (64.4% d.Th) 1.2.5.6-Tetramethyl-3.4-dimethylentricyclo[3.1.0.0$^{2.6}$]hexan ($Kp_{0.2}$ = 83-85°C) erhalten.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 5.16 u. 4.66 (s, je 2H, $=CH_2$), 1.22 u. 1.46 (s, je 6H, $-CH_3$).

b.) Methode B : Eine Lösung von 2.1 g (13.0 mmol) des tricyclischen Olefins und 4.8 g (13.0 mmol) Diphenylzirconocen 4 in 350 ml Ether liefert nach Photolyse, üblicher Aufarbeitung und fraktionierter Kristallisation aus Pentan/Toluol 1:3 bei -35°C 2.5 g (50.1% d.Th) 8d in Form dunkelroter Kristalle mit einem Schmelzpunkt von Fp.= 152°C.

$C_{22}H_{26}Zr$ (381.7) Ber. C 69.29 H 6.82 Gef. C 69.20 H 6.98

MS: m/e = 380(M^+), 220(Cp_2Zr) - ^{1}H-NMR (C_7D_8,-50°C): δ = 5.62 u. 5.26 (s, 5H, Cp), 3.58 u. -0.04 (AA'XX', je 2H, $^2J_{HH}$= 11 Hz, $=CH_2$), 1.59 (s, 3H, $-CH_3$), 1.43 (S, 3H, $-CH_3$) u. 1.28 (s, 6H, $-CH_3$), (C_7D_8, +109°C): δ = 5.44 (s, 10H, Cp), 1.62 (s,br, 4H, $=CH_2$), 1.49 (s, 6H, $-CH_3$), 1.28 (s, 6H, $-CH_3$) - ^{13}C-NMR (C_6D_6,+30°C): δ = 112.2 (s, $C_{2,3}$), 103.3 (d, J_{CH}= 169 Hz, Cp), 42.8 (d, J_{CH}= 143 Hz, $C_{1,4}$) IR (C_6D_6): ν = 3100, 3010, 2940, 2920, 2865, 1685, 1580, 1485, 1440, 1386, 1016 u. 895 cm^{-1}.

Einkristalle von 8d wurden durch kontinuierliches Abkühlen einer bei 25°C gesättigten toluolischen Lösung auf -50°C (0.3°C/Std.) erhalten.

Thermolyse von 8d

Eine Lösung von 50 mg 8d in 500 µl Toluol-D_8 wurde in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei Temperaturen zwischen 87-126°C thermolysiert und die Abnahme der Konzentration des Ausgangsmaterials 8d durch Integration der Methylresonanzen relativ zu Silicon als internem Standard für verschiedene Zeiten bestimmt (Meßwerte s.Anhang). Die Umlagerung von 8d zum Tetramethylzirconaindan 15 kann durch ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung beschrieben werden ($k = 2.58 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$ bei 125.8°C) und besitzt eine Gibbs'sche Aktivierungsenergie von $\Delta G^{\ddagger}$(125.8°C) = 30.1 ± 0.1 kcal mol^{-1}.
Zur präparativen Darstellung des 4.5.6.7-Tetramethyl-2-zirconaindans 15 wurde eine Lösung von 1.95 g (5.1 mmol) 8d in 200 ml Toluol über Nacht auf 120°C erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt das 2-Zirconaindan 15 als orangerotes Öl zurück. Es erfolgte keine weitere Reinigung des Materials.

^{1}H-NMR (C_6D_6,+30°C): δ = 5.40 (s, 10H, Cp), 2.43 (s, 6H, $-CH_3$), 2.40 (s, 4H,$-CH_2-$), 1.82 (s, 6H, $-CH_3$) - ^{13}C-NMR (C_6D_6,+30°C): δ = 134.6, 131.5, 128.7 (aromat.C), 107.2 (d, J_{CH} = 174 Hz, Cp),

48.8 (t, J_{CH}= 131 Hz, $=CH_2$), 17.4 (q, J_{CH}= 124 Hz, $-CH_3$) .

Reaktion des 4.5.6.7-Tetramethyl-2-zircona-indans 15 mit CO

Eine Lösung von 1.75 g (4.5 mmol) 15 in 100 ml Toluol wurden bei Raumtemperatur 3 Std. in einer CO-Atmosphäre gerührt. Nach beendeter CO-Aufnahme (100 ml, 4.7 mmol) wird die metallorganische Reaktionsmischung mit 30 ml gesättigter NH_4Cl-Lösung hydrolysiert und das Hydrolysat am Rotationsverdampfer eingeengt. Die säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Hexan/Ether 2:1) des pulvrigen Rückstandes liefert 550 mg (64.5% d.Th) 4.5.6.7-Tetramethyl-2-indanon.

^{1}H-NMR (CCl_4,+30°C): δ = 3.21 (s,br, 4H,$-CH_2-$), 2.12 u. 2.08 (s, je 6H, $-CH_3$) - IR(KBr): ν(C=O) = 1755 cm^{-1}.

Umsetzung von 8d mit Kohlenmonoxid

Eine Lösung von 2.66 g (6.9 mmol) (η^4-1.2.5.6-Tetramethyl-3.4-dimethylentricyclo[3.1.0.0$^{2.6}$]hexan)zirconocen 8d wird bei Raumtemperatur in einem Autoklaven 6 Std. unter 90 atm Kohlenmonoxid gerührt. Die Reaktionsmischung wird filtriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum (10^{-4} Torr, 60°C) abdestilliert. Durch fraktionierte Destillation werden aus dem Destillat 260 mg 1.2.5.6-Tetramethyl-3.4-dimethylentricyclo[3.1.0.0$^{2.6}$]hexan zurückgewonnen. Der metallorganische Rückstand wird mit 100 ml Pentan extrahiert. Aus dem eingeengtem Extrakt kristallisiert bei Abkühlen 1.6 g (82.4% d.Th) Zirconocendicarbonyl 3 in Form brauner Nadeln aus.

^{1}H-NMR (C_6D_6,+30°C): δ = 4.92 (s, 10H, Cp) - IR(C_6D_6): ν(CO)= 1968 u. 1872 cm^{-1}.

Umsetzung von 8e mit Kohlenmonoxid

1.85 g (5.4 mmol) des (η^4-2.3-Dimethylenbicyclo 2.2.1 - hexan)zirconocen-Komplexes 8e werden in 40 ml Toluol gelöst und bei 25°C 40 Std. unter 80 atm. Kohlenmonoxid gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung filtriert und im Vakuum zur Trockene eingeengt. Aus dem Pentanextrakt des Rückstandes kristallisiert im Tiefkühlschrank bei -35°C 980 mg (65.2% d.Th) Zirconocendicarbonyl 3 in Form nadeliger, braunschwarzer Kristalle aus.

Darstellung von (η^4-1.2-Dimethylencyclobutan)zirconocen 8g

a.) 1.2-Dimethylencyclobutan
Eine Lösung von 7.7 g (20.0 mmol) Diphenylzirconocen 4 und 1.7 g (21.8 mmol) Hexadiin-1.5 in 350 ml werden über Nacht bei -25°C photolysiert (Pyrex, HPK125). Die resultierende, tiefrote Lösung wird zur Trockene eingeengt und der rote ölige Rückstand mit 30 ml kaltem Pentan gewaschen. Man erhält 5.02 g 2.3-Cyclobutano-zirconacyclopentadien in Form eines ockerfarbenen Pulvers.

^{1}H-NMR (C_6D_6,+30°C): δ = 6.07 (m, 2H, Zr-CH=), 5.70 (s, 10H, Cp), 3.08 (m, 4H, $-CH_2-$).

Der ockerfarbene Zirconocenkomplex wird in 80 ml Ether suspendiert und durch Zugabe von insgesamt 3 g Phenol in kleinen Portionen unter Rühren bei 0°C hydrolysiert. Nach wenigen Minuten verfärbt sich die Reaktionsmischung von rot nach gelb. Man läßt noch 2 Std. bei 25°C unter Argon (!) nachrühren und kondensiert anschließend im leichten Vakuum (20 Torr) bei 40°C das gebildete Dien als etherische Lösung vom metallorganischen Rückstand ab.

Laut GC-Analyse enthält die etherische Lösung 1.31 g (83.3% d.Th) 1.2-Dimethylencyclobutan, das durch präparative Gaschromatographie (ODPN, 2m, T_s= 70°C, t_R= 5.8 min., V_i= 100µl) leicht vom Lösungsmittel abgetrennt werden kann.

^{1}H-NMR (C_6D_6,+30°C): δ = 5,25 u. 4.72 (m, je 2H, $=CH_2$), 2.57 (m, 4H, $-CH_2-$).

b.) (η^4-1.2-Dimethylencyclobutan)zirconocen 8g

Methode B : Eine Lösung von 1.3 g (16.3 mmol) 1.2-Dimethylencyclobutan und 6.27 g (17.0 mmol) Diphenylzirconocen 4 in 250 ml Ether liefert nach 18stündiger Belichtung bei -25°C und fraktionierter Kristallisation des Rohproduktes aus Toluol/Pentan 3:1 1.74 g (35.5% d.Th) 8g in Form roter Kristalle (Fp.= 145°C).

$C_{16}H_{18}Zr$ (301.52) Ber. C 63.73 H 6.02 Gef. C 63.82 H 6.10

MS: m/e = 300(M^+), 220(Cp_2Zr^+) - ^{1}H-NMR(C_7D_8,+70°C): δ = 5.11 (s, 10H, Cp), 2.41 (s, 4H,$-CH_2-$) u. 1.42 (s,br, 4H $=CH_2$); (C_7D_8,-67°C): δ = 5.20 u. 4.92 (s, 5H, Cp), 2.5-1.8 (m, 4H, $-CH_2-$), 2.77 u. 0.27 (AA'XX', je 2H, $^2J_{HH}$= 10 Hz, $=CH_2$).

Darstellung von (η^4-2.3-Dimethylenbicyclo[2.2.2]octan)-zirconocen 8f

Methode B : Eine Lösung von 3.8 g (10.0 mmol) Diphenylzirconocen 4 und 1.5 g (11.2 mmol) 2.3-Dimethylenbicyclo-[2.2.2]octan in 200 ml Toluol wurde über Nacht bei -25°C photolysiert und wie beschrieben aufgearbeitet. Nach fraktionierter Kristallisation aus Toluol/Pentan 3:1 erhält man 2.68 g (67.5% d.Th) 8f als dunkelorangerotes feinkristallines Material vom Schmelzpunkt Fp.= 166-168°C.

MS: m/e = 354(M^+), 220(Cp_2Zr^+) - ^{1}H-NMR(C_6D_6,30°C): δ = 5.39 (s, 10H, Cp), 2.30 (m, 2H, Brückenkopf), 1.55 (t, 8H, $-CH_2-$), 1.28 (s, 4H, $=CH_2$) - ^{13}C-NMR (C_6D_6, 30°C): δ = 126.1 (s, C_q), 105.0 (d, J_{CH}= 171 Hz, Cp), 45.2 (t, J_{CH}= 135 Hz, $H_2C=$), 40.6 (d, J_{CH}= 136 Hz, Brückenkopf), 27.1 (t, J_{CH}= 128 Hz, $-CH_2-$).

Darstellung von (s-trans-η^4-1.3-Butadien)decamethylzirconocen 10a

Methode A : Aus einer Suspension von 15.2 g (42.0 mmol) Decamethylzirconocendichlorid 9*) und 9.3 g (2-Buten-1.4-diyl)magnesium 6 in 350 ml Toluol wird nach 4stündigem Rühren bei 25°C wie für 7a/8a beschrieben aufgearbeitet und nach Umkristallisieren aus Toluol 14.3 g (82.6% d.Th) (s-trans-η^4-1.3-Butadien)decamethylzirconocen 10a erhalten.

$C_{24}H_{36}Zr$ (415.78) Ber. C 69.33 H 8.73 Gef. C 69.46 H 9.19

MS: m/e = 414(M^+), 360($M^+-C_4H_6$) - ^{1}H-NMR (C_6D_6,30°C): δ = 2.71 (m, 2H, H_{syn}), 2.10 (m, 2H, H_{meso}), 1.64 (s, 30H, $CpCH_3$), 1.17 (m, 2H, H_{anti}) - ^{13}C-NMR(C_6D_6,30°C): δ = 109.8 (s, Cp), 101.8 (d, J_{CH}= 147 Hz, $C_{2,3}$), 66.2 (dd, J_{CH}= 154/142 Hz, $C_{1,4}$), 11.6 (q, J_{CH}= 126 Hz, $Cp-CH_3$).

Thermolyse von 10a : Eine Lösung von 650 mg (1.5 mmol) 10a in 2 ml Toluol-D_8 wird 28 Std. bei 140°C in einem abgeschmolzenen Glasrohr erhitzt und anschließend ^{13}C-NMR-spektroskopisch analysiert.

^{13}C-NMR (C_7D_8, 30°C): δ = 119.5 u. 119.4 (s, Cp), 56.5 (dd, J_{CH}= 150/145 Hz, $=CH_2$), 11.8 u. 12.0 (q, $-CH_3$).

Umsetzung von 10a mit Ethylen : Eine Lösung von 4.3 g (10.4 mmol) 10a in 200 ml Toluol wird bei 0°C mit Ethylen gesättigt, verschlossen und 3 Std. bei 60°C gerührt.

Anschließend engt man im Vakuum zur Trockene ein und kristallisiert den Rückstand zweimal aus Toluol um. Man erhält 3.85 g (88.7% d.Th) Decamethylzirconacyclopentan 19 in Form zitronengelber Kristalle. 19 ist gegen überschüssiges Ethylen (gesättigte Lösung, 10 Std., 60°C) stabil.

^{1}H-NMR (C_6D_6, 30°C): δ = 2.22 u 0.75 (m, je 4H, $-CH_2-$), 2.03 (s, 30H, Cp) - ^{13}C-NMR (C_6D_6, 30°C): δ = 117.8 (s, Cp), 49.5 (t, J_{CH} = 119 Hz, C_1), 29.8 (t, J_{CH} = 124 Hz, C_2), 11.6 (q, J_{CH} = 126 Hz, Cp-CH_3).

Bestimmung der Aktivierungsenergien $\Delta G^{\ddagger}$ der thermisch induzierten Automerisierung von (s-cis-η^4-1.3-Dien)zirconocenen

Der thermisch induzierte Automerisierungsprozeß, der zur Äquilibrierung der Cyclopentadienyl-Liganden sowie der terminalen syn- und anti-Wasserstoffe führt, wurde durch temperaturabhängige ^{1}H-NMR-Spektroskopie untersucht (Varian NV14). Aus der Differenz der chemischen Verschiebungen $\nu_A - \nu_B = \Delta\nu$ (in Hz) im limitierenden Tieftemperaturspektrum des "ausgefrorenen" Austausches ergibt sich für den k-Wert des reversibelen Gleichgewichtes A $\rightleftarrows$ B bei der Koalenszenz-Temperatur T_C näherungsweise[41]:

$$k_c = \frac{\pi \Delta\nu}{\sqrt{2}}$$

Unter Berücksichtigung der *Eyring-Gleichung*[25] kann $\Delta G^{\ddagger}(T_{koal.})$ abgeschätzt werden nach:

$$\Delta G^{\ddagger}(T_k) = -RT \ln(hk/k_b T_k)$$

R = 8.314 J $K^{-1} mol^{-1}$ (allgemeine Gaskonstante)
h = $6.626 \cdot 10^{-34}$ Js (*Planck*'sche Konstante)
k_b = $1.381 \cdot 10^{-23}$ J K^{-1} (*Boltzmann*-Konstante)
T_k = beobachtete Koalenszenztemperatur in K
k = Geschwindigkeitskonstante bei T_k

vgl.: Tabelle 6, Seite 36

Abschätzung relativer Carbonylierungsgeschwindigkeiten der Zirconocenkomplexe 8a, 8b, 8c, 8d und 15

Man löst gleiche Anteile der Zirconocenkomplexe 8d und 7a/8a in 500 µl Benzol-D_6 und leitet durch die Lösung des Gemisches der drei Substanzen durch eine dünne Glaskapillare einen Kohlenmonoxidstrom. Nach bestimmten Zeitabständen (vgl.Anhang), zu Beginn 300 s, nach etwa halbem Umsatz 600 s, wird die Abnahme der Konzentration der Ausgangsverbindungen durch Integration der ^{1}H-NMR-Resonanzen der Cyclopentadienyl-Liganden gegen einen Silicon-Standard bestimmt. Es zeigt sich, daß unter den angewandten Bedingungen die Carbonylierungsgeschwindigkeit von 7a deutlich geringer ist als die Einstellung des Gleichgewichtes 7a $\rightleftarrows$ 8a. Eine Auftragung nach einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung ($\ln A/A_o$ gegen t) ergibt sowohl für 8d als auch für 7a/8a Ursprungsgeraden. Da anzunehmen ist, daß unter diesen Bedingungen die effektive CO-Konzentration für die beteiligten Ausgangssubstanzen gleich ist, ergeben sich aus dem Vergleich der Steigungen der beiden resultierenden Geraden direkt relative Reaktionsgeschwindigkeiten der Carbonylierung dieser Verbindungen: k(8d)/k(8a) = 1 : 2.5 (vgl.Tabelle 8, S.52).
Aus einem entsprechenden Konkurrenzexperiment wird k(8b)/k(8a)= 1 : 2 erhlten. Einen anderen Konzentrations-/Zeit-Verlauf zeigt ein Konkurrenzexperiment zwischen Komplexen sehr unterschiedlicher Carbonylierungsgeschwindigkeiten (8c und 8b). Die Behandlung nach einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung liefert für die Abreaktion von 8c in der Auftragung $\ln A/A_o$ gegen t wieder eine Gerade, die durch den Ursprung führt. 8c reagiert allerdings gegenüber 8b bereits so schnell mit CO, daß erst dann eine einsetzende Abreaktion bzw. Konzentrationsveränderung von 8b zu beobachten ist, wenn 8c (nach etwa 200 s) zu ca 80%

abreagiert hat. Aus dieser Beobachtung ist zu schließen, daß in diesem Falle die effektive CO-Konzentration für die konkurrierenden Reaktionspartner nicht mehr gleich, eine direkte Bestimmung der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten also nicht erfolgen kann. Aus der Empfindlichkeit der verwendeten Analysenmethode (NMR) läßt sich jedoch abschätzen, daß die resultierende Konzentrationsveränderung für 8b im Verlauf von 200 s für $k(8c)/k(8b) \leq 50$ noch erkannt worden wäre. Eine entsprechende Analyse eines Konkurrenzexperimentes der Carbonylierung von 8c und 15 ergibt einen limitierenden Wert von $k(15)/k(8c) \leq 20$.

Darstellung von (2.9:6.12-η-2.3.5.6-Tetrakismethylen-bicyclo[2.2.2]octan)zirconocen 36

Methode B : Eine Lösung von 300 mg 2.3.5.6-Tetrakismethylenbicyclo[2.2.2]octan und 400 mg (1.04 mmol) Diphenylzirconocen 4 in 50 ml Toluol wird in einem 100 ml Schlenkgefäß (!) bei -35°C photolysiert. Im Verlauf von 5-6 Std. kristallisiert der schwerlösliche, ziegelrote Zirconocenkomplex 36 als feinkristallines Produkt an der Gefäßwandung aus. Nach Abhebern der Mutterlauge und kurzem Trocknen im Hochvakuum bei 25°C werden 260 mg (65.3% d.Th) des thermolabilen Zirconocenkomplexes 36 in analysenreiner Form isoliert.

$C_{22}H_{24}Zr$ (379.63) Ber. C 69.70 H 6.37 Gef. C 69.19 H 6.68

MS: m/e = 378(M^+), 220(Cp_2Zr^+) - ^{1}H-NMR (C_6D_6,+25°C): δ = 5.07 u. 4.68 (s, je 5H, Cp), 4.46 (s,br, 2H, H(10E),H(11E)), 4.39 (s,br, 2H, H(10Z),H(11Z)), 2.88 (m, 2H, H(1,4)), 2.30 (d, 2H, $^2J_{HH}$= 3.6 Hz, H(9Z), H(12Z)), 1.90 (t,br, 4H, H(7,8)), -0.02 (d, 2H, $^2J_{HH}$= 3.6 Hz, H(9E),H(12E)).

^{13}C-NMR (C_6D_6,+30°C): δ = 154.0 (s, $C_{3,5}$), 104.0 u. 104.5 (d, -Cp) 96.2 (t, J_{CH}= 157 Hz, $C_{10,11}$), 49.4 (d, C_4), 44.5 (d, C_1), 30.5 (t, C_7), 29.3 (t, C_8), 17.8 (t, J_{CH}= 152 Hz, $C_{9,12}$).

Thermische Isomerisierung von 36: (2.9:3.10-η-2.3.5.6-tetrakismethylenbicyclo[2.2.2]octan)zirconocen 37

Eine Lösung von 200 mg (0.5 mmol) des Zirconocenkomplexes 36 in 30 ml Benzol werden 1 Std. auf 60°C erwärmt. Die resultierende klare, rote Lösung wird zur Trockene eingeengt und der Rückstand bei -30°C aus Toluol umkristallisiert. Man erhält 175 mg (75.0% d.Th)(2.9:3.10-η-2.3.5.6-tetrakismethylenbicyclo[2.2.2]octan)zirconocen 37 als orangeroten Festkörper.

$C_{22}H_{24}Zr$ (379.63) Ber. C 69.70 H 6.37 Gef. C 69.88 H 6.23

^{1}H-NMR (C_6D_6,+30°C): δ = 5.50 u. 5.30 (s, je 5H, -Cp), 5.13 (s,br, 2H, H(11Z),H(12Z)), 4.60 (s,br, 2H, H(11E),H(12E)), 2.90 (m, 2H, H(1,4)), 2.51 (d, 2H, $^2J_{HH}$= 11 Hz, H(9E),H(10E)), 1.75 (t,br, 2H, H(7,8)), 0.14 (d, 2H, $^2J_{HH}$= 11 Hz, H(9Z),H(10Z)) - ^{13}C-NMR (C_6D_6,+30°C): δ = 147.3 (s, $C_{5,6}$), 124.7 (s, $C_{2,3}$), 104.0 u. 106.0 (d, -Cp), 103.0 (t, J_{CH}= 158 Hz, $C_{11,12}$), 52.6 (d, J_{CH}= 137 Hz, $C_{1,4}$), 45.4 (dd, J_{CH}= 130/145 Hz, $C_{9,10}$), 28.2 (t, J_{CH}= 132 Hz, $C_{7,8}$).

Photochemische Isomerisierung von 37:

60 mg (2.9:3.10-η-2.3.5.6-Tetrakismethylenbicyclo-[2.2.2]octan)zirconocen 37 in 350 µl Toluol-D_8 werden in einem NMR-Röhrchen bei -30°C bestrahlt. Im Verlauf der Photolyse kann die quantitative Isomerisierung von 37 kernresonanzspektroskopisch und an der Bildung eines feinkristallinen roten Niederschlages des schwerlöslichen Isomeren 36 verfolgt werden.

5.3 Die Bildung von Metallacyclen bei zirconocen-induzierten C-C-Verknüpfungen

Darstellung von (1-3:6-η -Hexendiyl)zirconocen 24

a.) Photolyse von Diphenylzirconocen 4 in Gegenwart von C_2H_4-

Zu 10.0 g (34.3 mmol) Zirconocendichlorid 1 in 200 ml Ether tropft man bei -78°C 57 ml (70 mmol) einer 0.6-m-Phenyllithium-Lösung. Nach beendeter Zugabe läßt man auf Raumtemperatur kommen und rührt noch 1 Std. bei 25°C nach. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum abgezogen und der trockene, pulvrige Rückstand zweimal mit je 40 ml Pentan gewaschen. Anschließend wird die Reaktionsmischung bei 40°C mit 400 ml Toluol aufgerührt und über eine Fritte G4 vom LiCl abfiltriert. Die resultierende schwach gelbliche, toluolische Diphenylzirconocen-Lösung wird mit Ethylen gesättigt und 16 Std. bei +40°C belichtet (Pyrex, HPK125). Während der Photolyse wird die Lösung kräftig gerührt und von einem lebhaftem Ethylenstrom durchperlt. Nach beendeter Belichtung wird die dunkelbraunrote Lösung zur Trockene eingeengt und zur Abtrennung des Biphenyls zweimal mit je 25 ml kaltem Pentan gewaschen. Man erhält nach der abschließenden Trocknung im Vakuum 7.88 g (76.5% d.Th) (1-3:6-η -Hexendiyl)zirconocen 24 vom Schmelzpunkt Fp.= 158-159°C als braunrotes, feinkristallines Material.

$C_{16}H_{20}Zr$ (303.56) Ber. C 63.31 H 6.64 Gef. C 63.36 H 6.34

IR (C_6D_6): ν = 3090, 1585, 1442, 1045, 895 cm^{-1} - ^{1}H-NMR (C_6D_6,+30°C): δ = 5.18 u. 5.10 (s, je 5H, Cp), 4.70 (m, 1H, H_{meso}), 4.29 (m, 1H, H(3)), 2.84 (m, 1H, H(5c)), 2.63 (m, 1H, H(5t)), 1.78 (m, 1H, H_{syn}), 1.23 (m, 1H, H_{anti}), 2.28 (m, 1H, H(4c)), 1.68 (m, 1H, H(4t)), 1.02 (m, 1H, H(6c)), 0.75 (m, 1H, H(6t)) - ^{13}C-NMR (C_6D_6,+30°C): δ = 120.1 (d, J_{CH}= 146 Hz, C_2), 116.2 (d, J_{CH}= 147 Hz, C_3), 104.6,105.0, (je d, J_{CH}= 170 Hz, Cp), 49.9 (t, J_{CH}= 124 Hz, C_4), 35.9 (dd,J_{CH}= 144/154 Hz, C_1), 34.3 (t, J_{CH}= 126 Hz, C_5), 31.1 (t, J_{CH}= 119 Hz, C_6).

b.) aus (s-trans-η^4-1.3-Butadien)zirconocen 7a und Ethylen

5.2 g (18.8 mmol) (s-trans-^{4}-1.3-Butadien)zirconocen 7a werden in 60 ml Toluol gelöst und bei 25°C in einem Autoklaven 3 Std. unter 50 atm Ethylen gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 5.24 g (91,2% d.Th) (1-3:6-η-Hexendiyl)zirconocen 24.

c.) aus Zirconacyclopentan 23 und 1.3-Butadien

2.7 g (9.7 mmol) Bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconacyclopentan 23 in 250 ml Pentan werden bei -40°C mit 5 ml 1.3-Butadien versetzt. Unter Rühren läßt man im Verlauf von 2 Std. auf Raumtemperatur kommen und engt die Reaktionsmischung zur Trockene ein. Es werden 2.58 g (87.8%. d.Th) (1-3:6-Hexendiyl)-zirconocen 24 isoliert.

d.) aus Zirconocendihydrid 38 und 1.3-Butadien

Zirconocendihydrid 38: Nach einer Literaturvorschrift[85] werden ausgehend von 100 g (0.34 mol) Zirconocendichlorid 1 57.5 g (75.0% d.Th) Zirconocendihydrid 38 erhalten. Eine Suspension von 4.2 g 38 und 5 ml 1.3-Butadien werden in einem verschlossenen Schlenkgefäß in 200 ml Benzol 48 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration und Einengen der orangebraunen Reaktionsmischung erhält man als Rückstand 3.75 g des Zirconocenkomplexes 24.

e.) aus Zirconocendihydrid 38 und Ethylen

Eine Suspension von 3.5 g polymerem Zirconocendihydrid 38 in 80 ml Toluol wird bei 60°C unter 100 atm Ethylen in einem Autoklaven 72 Std. gerührt. Anschließend wird von ca. 500 mg polymerem Material abfiltriert und die klare, bräunliche Lösung zur Trockene eingeengt. Es werden 3.4 g (1-3:6-η-Hexendiyl)zirconocen 24 isoliert.

Führt man die Reaktion bei 1 atm Ethylen (55°C/60Std.) im NMR-Röhrchen durch, kann neben 24 die Bildung von Ethan und Butan beobachtet werden.

Hydrolyse von (1-3:6-η-Hexendiyl)zirconocen 24

500 µl einer gesättigten Lösung von 24 in Benzol-D_6 werden bei 25°C mit 50 µl NH_4Cl-Lösung versetzt und bei Raumtemperatur 1 Std. mit einer Spatelspitze Kieselgel gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Produkte im Vakuum vom metallorganischen Rückstand abkondensiert und ^{1}H-NMR-spektroskopisch untersucht. Durch Vergleich mit authentischem Material wird aufgrund seines spektroskopischen Erscheinungsbildes als organisches Produkt 2-Hexen identifiziert (cis/trans-Verhältnis laut GC, Squalan, Glaskapillarsäule, 25°C: cis-2-Hexen, t_R= 2.56 min/trans-2-Hexen, t_R= 3.06 min = 1 : 6).

^{1}H-NMR(C_6D_6,+30°C): δ = 5.51 (m, 2H, -CH=), 2.03 (m, 2H,-CH_2-), 1.71 (m, 2H,-CH_2-), 1.05 (d, 3H,$^2J_{HH}$= 6 Hz, -CH_3), 0.98 (t, 3H, $^2J_{HH}$= 6 Hz, -CH_3).

Thermolyse von 24 in Gegenwart von Ethylen

50 mg (1-3:6-η-Hexendiyl)zirconocen 24 werden in 400 µl Toluol-D_8 gelöst, bei -78°C mit Ethylen gesättigt und in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen thermolysiert. Bei 70°C ist 24 auch über längere Zeit (65Std.) gegenüber Ethylen stabil. Erst oberhalb 100°C wird im Verlauf von 12 Std. ^{1}H-NMR-spektroskopisch die Umwandlung von Ethylen in eine komplexe Kohlenwasserstoffmischung unter Zersetzung von 24 festgestellt.

Umsetzung von (η^4-1.3-Butadien)zirconocen 7a/8a mit Ethylen bei tiefer Temperatur

In einem NMR-Röhrchen wird eine Lösung von 50 mg der Gleichgewichtsmischung 7a/8a in 350 µl Toluol-D_8 bei -78°C mit Ethylen versetzt und anschließend in einem auf -65°C abgekühlten ^{1}H-NMR-Spektrometer untersucht.
Unterhalb von -40°C wird die ausschließliche Bildung des Zirconacyclopentans 23 aus dem s-trans-Isomeren 7a und Ethylen anhand charakteristischer ^{1}H-NMR-Resonanzen erkannt. Oberhalb von -20°C wird konkurrierend zu 23 auch die Bildung des (1-3:6-η-Hexendiyl)zirconocens 24 aus 7a festgestellt. Ein Verbrauch des s-cis-Isomeren 8a kann erst oberhalb von 0°C in einer vergleichsweise langsamen Reaktion ($t_{1/2}$= 5 min. bei 10°C) beobachtet werden.

Darstellung von Bis(η^5-cyclopentadienyl)zirconacyclopentan 23

a.) 1.4-Dilithiobutan : 6.5 g Li-Pulver (2% Na-legiert) werden bei 0°C in 200 ml Ether suspendiert und im Verlauf von 3 Std. bei 0°C mit einer Lösung von 25.0 g (196.8 mmol) 1.4-Dichlorbutan in 50 ml Ether versetzt. Anschließend wird über Nacht bei 0°C nachgerührt. Nach Filtration über eine Fritte G4 erhält man eine klare, ca. 2.0-molare etherische 1.4-Dilithiobutan-Lösung, die sich oberhalb 0°C rasch zersetzt, im Tiefkühlschrank jedoch über einige Wochen haltbar ist.
b.) Zirconacyclopentan 23 : 10.5 g (35.9 mmol) Zirconocendichlorid 1 in 200 ml Ether werden im Verlauf von 2 Std. bei -40°C mit der äquimolaren Menge einer etherischen 1.4-Dilitihiobutan-Lösung versetzt. Die resultierende, intensiv gelb gefärbte Reaktionsmischung wird 3 Std. bei -50°C nachgerührt. Nach Abkondensieren des Ethers bei -40°C im Hochvakuum erhält man einen orangegelben Rückstand, der bei -40°C zweimal mit je 500 ml Pentan extrahiert wird.

In Abwandlung einer Literaturvorschrift[67] wird bei -40°C über eine G4-Fritte mit Kühlmantel vom Lithiumchlorid abfiltriert und die klare orangegelbe Pentanlösung bis zur beginnenden Kristallisation bei -40°C eingeengt. Danach läßt man die Lösung für 72 Std. bei -78°C zur Kristallisation ruhen. Das anfallende orangegelbe, feinkristalline Zirconacyclopentan 23 wird bei -40°C von der Mutterlauge isoliert und im Hochvakuum vorsichtig getrocknet. Durch Einengen der Mutterlauge bei -40°C erhält man die Hauptmenge des Produktes in Form eines sehr thermolabilen, zitronengelben Pulvers, welches sich oberhalb -35°C rasch unter Braunfärbung zersetzt. Ausbeute m = 7.07 g (70.8% d.Th).

$C_{14}H_{18}Zr$ (277.51) Ber. C 60.59 H 6.54 Gef. C 60.54 H 6.43

^{1}H-NMR ($CDCl_3$,-50°C): δ = 6.31 (s, 10H, Cp), 1.52 (m, 4H, Zr-CH_2), 0.89 (m, 4H,-CH_2-) - ^{13}C-NMR ($CDCl_3$,-50°C): δ = 110.7 (d, J_{CH}= 172 Hz, Cp), 39.2 (t, J_{CH}= 124 Hz, C_1), 28.1 (t, J_{CH}= 125 Hz, C_2).

Darstellung von 23 aus Diphenylzirconocen 4 und Ethylen

400 ml einer 0.08-m-Diphenylzirconocen-Lösung in Toluol werden bei -35°C mit Ethylen gesättigt und über Nacht bei -35°C bestrahlt (Pyrex, HPK125). Während der Photolyse leitet man einen kräftigen Ethylengasstrom durch die Reaktionsmischung. Man erhält eine klare intensiv orangegelbe Lösung, die sich in Abwesenheit von Ethylen oberhalb -30°C zersetzt. Zur Charakterisierung wurden aliquote Teile der kalten toluolischen Lösung von 23 verwendet. Dazu wurden jeweils 50 ml der Photolysemischung bei -78°C mit dem zweifachen Überschuß an entsprechendem Reagenz versetzt und im Verlauf von 6 Std. auf Raumtemperatur gebracht. Das Einsetzen der Reaktion von 23 kann an einer Farbvertiefung der Reaktionslösung und einer Gasentwicklung beobachtet werden. Nach beendeter Reaktion wird das

Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 5 ml kaltem Pentan gewaschen. Man erhält jeweils die entsprechenden Reaktionsprodukte als feinkristallines Material nach Trocknung im Vakuum in guten Ausbeuten bezogen auf Diphenylzirconocen 4:

a.) 23 + 1.3-Butadien:

2.58 g (87.8% d.Th) (1-3:6-η-Hexendiyl)zirconocen 24

b.) 23 + 1.4-Diphenyl-1.3-butadien:

2.35 g (89.2% d.Th) (s-trans-η^4-1.4-Diphenyl-1.3-butadien)-zirconocen 7d, Fp.= 183°C.
^{1}H-NMR (C_6D_6,+30°C): δ = 4.80 (s, 10H, Cp), 3.84 (m, 2H, H_{meso}) 3.17 (m, 2H, H_{anti})

c.) 23 + Diphenylacetylen (Tolan):

2.15 g (91.3% d.Th) Bis(η^5-cyclopentadienyl)zircona-2.3.4.5-tetraphenylcyclopentadien 33a, orangefarbene luftstabile Kristalle, Fp.= 149-150°C.
MS: m/e = 576(M^+), 398($Cp_2ZrC_2Ph_2^+$), 220(Cp_2Zr^+) - ^{1}H-NMR (C_6D_6,+30°C): δ = 6.04 (s, 10H, Cp), 7.00 (m, 20H, -Ph).

d.) 23 + 2-Butin:

1.57 g (76.3% d.Th) Bis(η^5-cyclopentadienyl)zircona-2.3.4.5-tetramethylcyclopentadien 33b als rotes Öl,
^{1}H-NMR (C_6D_6,+30°C): δ = 6.00 (s, 10H, Cp), 1.86 u. 1.76 (s,br, je 6H, $-CH_3$).

e.) 23 + Phenyljoddichlorid:

850 mg (59.8% d.Th) Zirconocendichlorid 1 und 1.4-Dichlorbutan (GC, t_R= 3.28 min, DC 200, 2m, T_S= 100°C).

Thermolyse des Zirconacyclopentans 23

Zur Untersuchung des thermischen Zerfalls des Zirconacyclopentans 23 wird eine Lösung von 50 mg 23 in 350 µl Toluol-D_8 in ein NMR-Proberöhrchen gegeben und die abgeschmolzene Probe unter allmählicher Erwärmung im ^{1}H-NMR-Spektrometer beobachtet. Oberhalb Raumtemperatur kann anhand der Cyclopentadienyl-Resonanzen eine irreversibele Umwandlung von 23 ($t_{1/2}$= 5 min bei 50°C) in ein Thermolyseprodukt 28 festgestellt werden. Als Nebenprodukt (ca.10%) wird daneben die Bildung von (1-3:6-η-hexendiyl)zirconocen 24 beobachtet. 28 ist in Lösung bis 80°C auch längere Zeit stabil.
Bei allen Versuchen, das Thermolyseprodukt 28 aus thermolysierten Lösungen des Zirconacyclopentans 23 in präparativem Maßstab zu isolieren, wurden jedoch stets nur sehr komplexe Mischungen metallorganischer Folgeprodukte erhalten.

28: ^{1}H-NMR(C_6D_6,+30°C): δ = 5.88 (s, 10H, Cp), 1.65 (m, 4H,-CH_2-), 1.20 (m, 8H,-CH_2-) - ^{13}C-NMR(C_6D_6,+30°C): δ = 110.7 (d, J_{CH}= 167 Hz, Cp), 42.5, 36.3, 30.4 (je t, -CH_2-).

Eine thermolysierte Lösung von 50 mg des Zirconacyclopentans 23 in 350 µl Toluol-D_8 wurde bei -78°C vorsichtig mit 20 mg Phenol versetzt, langsam aufgewärmt und die flüchtigen organischen Reaktionsprodukte anschließend gaschromatographisch analysiert (Dimethylsulfolan, 4m, T_S= 30°C). Als einzige Abbauprodukte werden anhand ihrer Retentionszeiten identifiziert: Ethan(t_R= 1.0 min) und n-Butan(t_R= 2.4 min).

Thermolyse des Zirconacyclopentans 23 in Gegenwart von Ethylen: die zirconoceninduzierte Ethylendimerisation

50 mg des Zirconacyclopentans 23 werden in 350 µl Toluol-D_8 gelöst und bei -78°C mit Ethylen gesättigt. Die abgeschmolzene NMR-Probe wird über mehrere Stunden bei 60°C aufbewahrt

und der Reaktionablauf ^{1}H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Anhand ihrer charakteristischen Absorptionsmuster werden zu Beginn 1-Buten und Ethan als Reaktionsprodukte bei gleichzeitigem, allmählichen Verbrauch des Ethylens (1 Äquiv./Zr/3 Std.) identifiziert. Nach einiger Zeit wird auch die Bildung von n-Butan beobachtet. Nach 24 Std. kann das Zirconacyclopentan ^{1}H-NMR-spektroskopisch nicht mehr nachgewiesen werden. Als metallorganisches Produkt gibt sich dafür das (1-3:6-η-Hexendiyl)zirconocen 24 im ^{1}H-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zu erkennen. Die gaschromatographische Analyse (Dimethylsulfolan, 4m, T_S= 30°C) ergibt: n-Butan(45.6%), 1-Buten/2-Buten(44.5%) und 1.3-Butadien(9.8%).

Darstellung von Bis(η^5-cyclopentadienyl)titanacyclopentan 27

Ausgehend von 5.35 g (21.5 mmol) Titanocendichlorid *) erhält man durch Umsetzung mit einer äquimolaren Menge 1.4-Dilithiobutan-Lösung bei -40°C wie für 23 beschrieben nach Kristallisation aus Pentan 4.24 g (82.2% d.Th) Bis-(η^5-cyclopentadienyl)titanacyclopentan 27 in Form feiner, tiefroter Nadeln, die sich oberhalb -35°C sehr rasch zersetzen.

$C_{14}H_{18}Ti$ (234.19) Ber. C 71.80 H 7.75 Gef. C 71.86 H 7.75

^{1}H-NMR ($CDCl_3$,-50°C): δ = 6.31 (s, 10H, Cp), 1.52 (m, 4H,-CH_2-Ti), 1.14 (m, 4H,-CH_2-) - ^{13}C-NMR($CDCl_3$,-50°C): δ = 114.1 (d, J_{CH}= 172 Hz, Cp), 56.0 (t, J_{CH}= 124 Hz, C_1), 33.2 (t, J_{CH}= 124 Hz, C_2).

Thermolyse von Titanacyclopentan 27 : Eine Lösung von 50 mg 27 in 350 µl Benzol-D_6 wird bei +30°C im ^{1}H-NMR-Spektrometer beobachtet. Mit einer Halbwertszeit von $t_{1/2}$= 2 min zerfällt das Titanacyclopentan 27 augenblicklich in eine komplexe Mischung metallorganischer Produkte und Folgeprodukte. Daneben wird die Bildung von Ethan (δ = 0.86) beobachtet.

*) freundlicherweise überlassen von Dipl.Chem. W.Frömberg, gen."Metallo".

Thermolyse von Titanacyclopentan 27 in Gegenwart von C_2H_4

Eine Lösung von 5o mg 27 in 350 µl Toluol-D_8 wird bei -78°C mit Ethylen gesättigt und in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei 70°C thermolysiert. Bereits nach 30 min ist die gesamte Ethylenmenge unter Zersetzung von 27 umgesetzt worden. Nach Öffnen der Probe werden alle flüchtigen Bestandteile vom metallorganischen Reaktionsgemisch abkondensiert und gaschromatographisch analysiert (Dimethylsulfolan, 4m, T_S= 30°C): n-Butan(t_R= 3.2 min) 7%, 1-Buten(t_R= 3.9 min) 15.4%, 2-Buten(t_R= 4.7 min) 46.0%, 1.3-Butadien(t_R= 6.6 min) 31.6%.

Darstellung von Decamethylzirconacyclopentan 19

Wie für 23 und 27 beschrieben wird 5.70 g (13.2 mmol) Decamethylzirconocendichlorid 9*) mit einer äquimolaren Menge 1.4-Dilithiobutan-Lösung bei -20°C zur Reaktion gebracht. Nach üblicher Aufarbeitung und Kristallisation aus Pentan erhält man 4.52 g (82.2% d.Th) Decamethylzirconacyclopentan 19 in Form leuchtend gelber, im Gegensatz zu 23 und 27 bei Raumtemperatur stabiler, Kristalle

^{1}H-NMR (C_6D_6,+30°C): δ = 2.22 u. 0.75 (m, je 4H, $-CH_2-$), 2.03(s, 30H, Cp) - ^{13}C-NMR (C_6D_6,+30°C): δ = 117.8 (s, Cp), 49.5 (t, J_{CH}= 119 Hz, C_1), 29,8 (t, J_{CH}= 124 Hz, C_2), 11.6(q, J_{CH}= 126 Hz, Cp-CH_3).

*) freundlicherweise überlassen von Dr.K.Kropp, Bochum.

Versuche zur unabhängigen Synthese von 28

Darstellung von Zirconocen(hydrid)chlorid 29

Zirconocen(hydrid)chlorid wurde entsprechend einer Literaturvorschrift[85] synthetisiert. Aus 50 g Zirconocendichlorid 1 erhält man nach Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrfuran 27 g (63.1% d.Th) Zirconocen(hydrid)-chlorid 29 im Form eines weißen, lichtempfindlichen Pulvers.

Darstellung von (Vinyl)zirconocenchlorid 30

Bei Raumtemperatur leitet man durch eine gut gerührte Suspension von 10.0 g (38.7 mmol) Zirconocen(hydrid)chlorid 29 in 400 ml Benzol ca. 3 Std. trockenes (Kühlfalle m. CO_2(s)!) Acetylen (50ml/min). Die resultierende tiefrote Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es werden 9.4 g (85.5% d.Th) (Vinyl)zirconocen-chlorid 30 in Form eines roten feinkristallinen Festkörpers vom Schmelzpunkt Fp.= 97-98°C isoliert.

$C_{12}H_{13}ClZr$ (238.7) Ber. C 50.75 H 4.62 Gef. 50.82 H 4.60

^{1}H-NMR (C_6D_6,+30°C): δ = 5.80 (s, 10H, Cp), 7.26, 6.25 u. 5.62 (dd, je 1H, -vinyl, $^3J_{HH}$(trans)= 20 Hz, $^3J_{HH}$(cis)= 15 Hz u. $^2J_{HH}$= 3.3 Hz) - ^{13}C-NMR (C_6D_6,+30°C): δ = 186.4 (d, J_{CH}= 126 Hz, Zr-CH=), 113.0 (d, -Cp), 127.1 (t, J_{CH}= 153 Hz, =CH_2).

Darstellung von μ-Ethylen-bis(zirconocen)chlorid 31

Zu einer Lösung von 5.5 g (19.4 mmol) (Vinyl)zirconocen-chlorid 30 in 400 ml Benzol gibt man bei Raumtemperatur unter Rühren insgesamt 4.5 g (17.4 mmol) Zirconocen(hydrid)-chlorid 31 in mehreren kleinen Portionen. Anschließend wird noch 3 Std. bei 25°C nachgerührt. Das schwerlösliche,

gelb bis ockerfarbene Produkt wird auf einer Glasfritte isoliert und je zweimal mit 50 ml Benzol und Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum erhält man 7.9 g (75.3% d.Th) μ-Ethylen-bis(zirconocenchlorid) 31 (Fp.= 180-183°C).

^{1}H-NMR (C_6D_6,30°C): δ = 6.02 (s, 20H, Cp); 1.50-0.60 (m,br, 4H, $-CH_2-$).

Darstellung von μ-Ethylen-bis(p-tolylzirconocen) 32

5.3 g (9.7 mmol) μ-Ethylen-bis(zirconocenchlorid) 31 werden in 200 ml Ether suspendiert. Anschließend werden im Verlauf von 2 Std. bei -78°C eine äquimolare Menge einer etherischen 0.8-m-p-Tolyllithium-Lösung zugetropft. Man läßt auf Raumtemperatur kommen und rührt anschließend noch 3 Std. bei 25°C nach. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der gelbbraune Rückstand dreimal mit je 50 ml Pentan gewaschen. Das Rohprodukt wird danach bei 40°C (!) mit insgesamt 1500 ml Benzol extrahiert und durch Filtration vom Lithiumchlorid abgetrennt. Einengen der gelblichen Extrakte liefert 3.56 g (56.3% d.Th) μ-Ethylen-bis(p-tolylzirconocen) 32 als zitronengelben feinkristallinen Feststoff.

$C_{36}H_{38}Zr_2$ (653.14) Ber. C 66.20 H 5.86 Gef C 66.19 H 5.93

^{1}H-NMR (C_6D_6,+30°C): δ = 7.10 (m, 8H, arom.H); 5.50 (s, 10H, Cp), 2.38 (s, 6H, $-CH_3$), 1.35 (m, 4H, $-CH_2-$).

Photolyse von 32 in Gegenwart von Ethylen

350 mg (0.53 mmol) μ-Ethylen-bis(p-tolylzirconocen) 32 werden in 100 ml Toluol suspendiert und bei -30°C 30 Std. in Gegenwart von Ethylen bestrahlt (Pyrex, HPK125). Nach etwa 4-5 Std. erhält man eine klare gelbe Lösung, in der ^{1}H- NMR-spektroskopisch neben einer geringen Menge

des Zirconacyclopentans 23 (ca.5%) die Bildung von p-Bitolyl und ungesättigten, langkettigen Kohlenwasserstoffen unter gleichzeitigem Verbrauch des Ethylens beobachtet werden kann. Wird die Photolyse unterbrochen, so kommt die Katalyse zum Stillstand. Nach 30 Std. wurde die Reaktionslösung über eine kurze Kieselgelsäule (12.5/1.5) filtriert und das Filtrat eingeengt. Es resultieren 2.5 g eines wachsartigen Rückstandes, der gaschromatographisch analysiert wird (DC 200, 2m, Temperaturprogramm 50...300°C, 20°C/min, post injection: 10 min, upper limit: 10 min):
1-Decen*) (11.6 min), 1-Dodecen*) (16.5 min), 1-Tetradecen*) (18.2 min), 1-Hexadecen*) (19.6 min), 1-Octadecen*) (20.8 min), C_{20}(21.9 min), C_{22}(22.9 min) , C_{24}(23.9 min), C_{26}(25.0 min), siehe Abb.20.

*) identifiziert anhand von authentischem Material

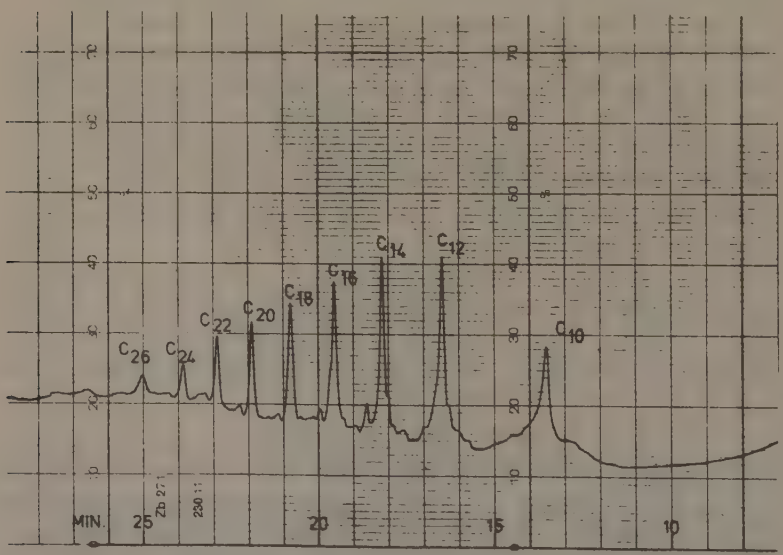


Abb.20 : Typische Gaschromatogramme der organischen Produkte aus der Photolyse von 32 in Gegenwart von Ethylen

Photolyse von 32 in Gegenwart von 1.3-Butadien

Eine Suspension von 520 mg (0.79 mmol) μ-Ethylen-bis-(p-tolylzirconocen) 32 in 100 ml Toluol wird in Gegenwart von 10 ml 1.3-Butadien 30 Std. bei -30°C photolysiert (Pyrex, HPK125). Die resultierende klare, schwach rote Reaktionsmischung wird über eine Kieselgelsäule (12.5/1.5) filtriert und am Rotationsverdampfer einrotiert.
Es werden 5.35 g eines Gemisches aus 1.4- und 1.2-Polybutadien erhalten.

^{1}H-NMR (CCl_4,30°C): δ = 5.35 (m,br, -CH=), 4.99 (m,br, =CH-), 2.00 (m,br, $-CH_2-$), 1.35 (m,br, $-CH_2-$) - IR (film): ν = 3075, 2980, 2920, 2850, 1640(vinyl), 1445, 995, 970(1.4-trans),910(1.2-PB) und 740 cm^{-1}(1.4-cis).

Durch quantitative Analyse der charakteristischen Banden bei 970 (1.4-trans-PB), 910 (1.2-PB) und 740 cm^{-1}(1.4-cis-PB) konnte die Zusammensetzung des Isomerengemisches ermittelt werden*): 48% 1.4-trans-Polybutadien, 48% 1.2-cis-Polybutadien und 4% 1.4-cis-Polybutadien.

---

*) Herrn Prof.Dr.K.Seevogel, MPI f. Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr danken wir für die Aufnahme und quantitative Analyse des FT-IR-Spektrums

Umsetzung von (s-trans-η^4-1.3-Butadien)zirconocen 7a mit 2-Butin

Zu einer Lösung von 3.7 g (13.4 mmol) 7a in 150 ml Toluol gibt man bei 0°C mit einer Spritze 3 ml 2-Butin. Man rührt 3 Std. bei Raumtemperatur nach und entfernt anschließend im Vakuum das Lösungsmittel sowie überschüssiges 2-Butin. Es werden 3.2 g eines rotbraunen Öls erhalten, welches laut ^{1}H-NMR-Spektrum aus einem 80/20-Gemisch von (1-3:6-η-5-Methyl-2.5-heptadiendiyl)zirconocen 43 und dem 2.3.4.5-Tetramethylzirconacyclopentan 33b besteht. Alle Versuche, die beiden Komponenten durch Extraktion oder fraktionierte Kristallisation zu trennen schlugen fehl.

^{1}H-NMR (C_6D_6,30°C) 33b: δ = 6.00 (s, 10H, Cp), 1.86 u. 1.76 (s,br, je 6H, $-CH_3$), 43: δ = 5.45 u. 5.30 (s, je 5H, Cp), 4.88 (m, 1H, H_{meso}), 2.98 (m, 1H, H_{allyl}), 2.1-1.2 (m, 3H, H_{syn},H_{anti},H_{allyl}), 1.96 u. 1.81 (s,br, je 3H, $-CH_3$).

Hydrolyse von 33b/43 : 850 mg des Gemisches 33b/43 werden in 30 ml Ether mit 1g Phenol versetzt und 3 Std. bei Raumtemperatur unter Argon gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Produkte abkondensiert und gaschromatographisch analysiert bzw. aufgetrennt (SE 30, 2m, 15% auf Kieselgur, T_S= 60°C) :

3-Methylheptadien-2.6 (62.1%, t_R= 4.45 min), MS: m/e = 110(M^+), 69($C_5H_9^+$), 41($C_3H_5^+$) - ^{1}H-NMR (C_6D_6, 30°C): δ = 6.5-5.5 (m, 1H, -CH=), 5.20 (m, 1H, -CH=), 5.10, 5.03 u. 4.88 (m, 2H, H_2C=), 2.08 (m, 4H,$-CH_2-$), 1.53 (m, 6H, $-CH_3$) - IR (neat): ν = 3020,2970, 2920, 2860, 1640, 1675, 1445, 1380 und 965 cm^{-1}.
3-Methylheptadien-2.5 (23.9%, t_R= 4.86 min), ^{1}H-NMR(C_6D_6,30°C): δ = 5.40 (m, 3H, -CH=), 2.70 (m, 2H, $-CH_2-$), 1.55 (m, 9H, $-CH_3$) - IR: ν = 3020, 2970, 2920, 2820, 1675, 1640, 1445, 1380 u. 965 cm^{-1}.

1.2.3.4-Tetramethyl-1.3-butadien (14.0%, t_R= 7.78 min), MS: m/e = 110(M^+), 95(M^+-CH_3), 67($C_5H_9^+$), 55($C_4H_7^+$) u. 41($C_3H_5^+$) - ^{1}H-NMR (C_6D_6,30°C): δ = 5.60 (q, $^2J_{HH}$= 6.5 Hz, 2H, -CH=), 1.75 (m, 6H, $-CH_3$), 1.63 (d, $^2J_{HH}$= 6.5 Hz, 6H, $-CH_3$) - IR (neat): ν = 3050, 2920, 2860, 1780, 1720, 1625, 1445, 1380,1050, 990 u. 795 cm^{-1}

Umsetzung von (s-trans-η^4-1.3-Butadien)zirconocen 7a mit Acetonitril

5.3 g (19.2 mmol) 7a werden in 100 ml Toluol suspendiert und im Verlauf von 6 Std. bei 0°C mit einer Lösung von 0.78 g (19.2 mmol) Acetonitril in 20 ml Toluol versetzt. Nach beendeter Umsetzung engt man im Vakuum zur Trockene ein und extrahiert den öligen roten Rückstand dreimal mit je 150 ml Pentan. Aus den vereinigten, eingeengten Pentanextrakten kristallisiert bei -35°C ein roter Feststoff (Fp.= 117-118°C) aus, der bei Raumtemperatur unbegrenzt stabil ist. Es werden 3.3 g (54.5% d.Th) 3-Methyl-5-vinyl-zircona-3-pyrrolin 47 in Form dunkelroter, sowohl in Pentan als auch in Toluol gut löslicher Kristalle erhalten.

$C_{16}H_{19}NZr$ (316.55) Ber. C 60.66 H 6.05 N 4.43
Gef. C 60.84 H 6.06 N 4.24

IR(C_6D_6): ν = 3360, 3090, 2980, 2965, 1665, 1633, 1530, 1440, 1315, 1020, 965 u. 675 cm^{-1} - ^{1}H-NMR (0°C,C_7D_8): δ = 6.52 u. 5.82 (m. je 1H, -CH=), 5.50 u. 5.10 (s, je 5H, Cp), 4.62 (m, 2H, $=CH_2$), 1.83(s, N-H), 1.58 (s, 3H,$-CH_3$) u. 1.07 (t,br, 1H, R_2CH) - ^{13}C-NMR (C_6D_6,30°C): δ = 142.5 (d, J_{CH}= 149 Hz, -CH=), 132,6 (s, $=CR_2$), 106.7 u. 103.1 (d, J_{CH}= 171 Hz, -Cp), 100.6 (d, J_{CH}= 153 Hz, -CH=), 98.1 (t, J_{CH}= 156 Hz, $=CH_2$, 67.2 (d, J_{CH}= 131 Hz, HCR_3), 23.5 (q, J_{CH}= 126 Hz, $-CH_3$).

Aus temperaturabhängigen ^{1}H-NMR-Spektren ergibt sich für die thermisch induzierte Automerisierung von 47 mit T_K(Cp) = 38°C und $\Delta\nu$ = 24,5 Hz eine Gibbs'sche Aktivierungsenergie von $\Delta G^{\neq}_{38°C}$(Cp) = 15.7 $\pm$ 0.4 kcal/mol.

Hydrolyse von 47 : 750 mg (2.7 mmol) 1.1-Bis(η^5-cyclopentadienyl)-3-methyl-5-vinyl-zircona- 3-pyrrolin 47 werden in 40 ml Ether suspendiert und mit 3 ml gesättigter NH_4Cl-Lösung versetzt. Man läßt 3 Std. bei 25°C rühren und trennt die organischen Hydrolyseprodukte anschließend durch Chromatographie an einer Kieselgelsäule (1.5/15) ab. Es werden 100 mg isomerer Hexen-2-one isoliert (Squalan, 20m, T_S= 30°C: 5-Hexen-2-on, t_R= 5.16 min, 57.8%, cis/trans-4-Hexen-2-on, t_R= 6.00 u. 6.26 min, 42.2%).

^{1}H-NMR (C_6D_6,25°C): δ = 5.80-5.40 (m, olef.H), 5.10, 5.05 und 4.90 (m, $=CH_2$), 2.86 (m,$-CH_2-$,allyl.), 2.18 (m,$-CH_2-$,allyl.), 1.77 (s, $-CH_3$), 1.60 u. 1.49 (d, $-CH_3$) (Isomerenmischung).

Darstellung von 1.1-Bis(η^5-cyclopentadienyl)-6.6-diphenyl-7-oxa-zircona-3-cyclohepten 49a

Zu einer Lösung von 5.0 g (18.2 mmol) der Gleichgewichtsmischung 7a/8a in 200 ml Benzol tropft man bei Raumtemperatur im Verlauf von 2 Std. eine Lösung von 3.4 g (18.7 mmol) Benzophenon in 50 ml Benzol. Nach weiteren 2 Std. entfernt man eine geringe Menge an polymerem Material durch Filtration und engt die klare gelbe Reaktionslösung im Vakuum ein. Der resultierende ölige Rückstand wird mit 150 ml Pentan gewaschen bis das gelb bis ockerfarbene Produkt beginnt sich zu verfestigen. Nach dem Umkristallisieren aus Toluol erhält man 6.47 g (77.8% d.Th) des 6.6-Diphenyl-7-oxa-zircona-3-cycloheptens 49a in Form rhombischer zitronengelber Kristalle vom Schmelzpunkt Fp.= 205-207°C.

$C_{27}H_{26}OZr$ (457.7) Ber. C 70.85 H 5.73 Gef. C 70.93 H 5.96

^{1}H-NMR (C_6D_6,+70°C): δ = 7.15 (m, 10H, -Ph), 6.16 (q, J_{HH}= 10 Hz, 1H, -CH=) , 5.66 (s, 10H, Cp), 4.92(q, J_{HH}= 10 Hz, 1H,-CH=), 2.48 (d,br, J_{HH}= 10 Hz, 2H,$-CH_2-$), 1.77 (d, J_{HH}= 10 Hz, 2H,$-CH_2-$);

($CHFCl_2$, -69°C): δ = 6.22 u. 6.12 (s, je 5H, Cp), 5.18 (m, 1H, -CH=), 3.45 (m, 1H, $-CH_2-$), 3.25 (m, 1H, $-CH_2-$) u. 1.93 (m, 2H, $-CH_2-$) - ^{13}C-NMR (C_6D_6, +30°C): δ = 138.7 (d, J_{CH}= 152 Hz, -CH=), 126.3, 126.6 (-Ph), 114.8 (d, J_{CH}= 156 Hz, =CH-), 109.9 (d, J_{CH}= 172 Hz, Cp) 92.6 (s, CPh_2), 40.4 (t, J_{CH}= 129 Hz, $-CH_2-$), 39.8 (t, J_{CH}= 131 Hz, $-CH_2-$) - IR (C_6D_6): ν = 3060, 3030, 2920, 1600, 1550, 1488, 1445, 1450 1390, 1160, 1090, 1060, 920, 745 und 700 cm^{-1}.

Aus der Koaleszenztemperatur der Cyclopentadienyl-Resonanzen T_K(Cp) = -43°C und $\Delta\nu$ = 5.5 Hz (bei -73°C, limitierend) wird für die thermisch induzierte Automerisierung von 49a eine Aktivierungsbarriere von $\Delta G^{\ddagger}_{-43°C}$(Cp) = 12.2 $\pm$ 0.4 kcal mol^{-1} abgeschätzt.

NMR-Experimente zur Bildung von 49a

a.) Zu einer Lösung von 50 mg der Gleichgewichtsmischung 7a/8a in 400 µl Toluol-D_8 gibt man bei -78°C eine Lösung von 30 mg Benzophenon in 50 µl Benzol. Unterhalb -40°C wird ^{1}H-NMR-spektroskopisch keine Reaktion beobachtet. Oberhalb von -25°C kann die allmähliche Abreaktion des s-trans-Isomeren 7a mit Benzophenon ($t_{1/2}$= 1 Std./-20°C) verfolgt werden. Erst oberhalb von +10°C reagiert auch das s-cis-Isomere 8a unter Bildung von 49a ab.
b.) Eine Lösung von 50 mg der Gleichgewichtsmischung 7a/8a in 400 µl Toluol-D_8 wird bei -78°C mit 20 mg Benzophenon versetzt und bei -60°C eine Stunde bestrahlt (Pyrex, HPK125). ^{1}H-NMR-spektroskopisch kann festgestellt werden, daß beide Isomeren unter Bestrahlung bei -60°C glatt zu 49a abreagiert haben.

Hydrolyse von 49a : 2.5 g (5.5 mmol) 49a werden in 50 ml Ether suspendiert und mit 10 ml gesättigter NH_4Cl-Lösung sowie einer Spatelspitze Kieselgel eine Stunde kräftig bei 25°C gerührt. Vom gebildeten weißen Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeengt.

Der sirupöse Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 60, 15/1.5, Hexan/Ether 9+1). Man erhält 850 mg 1.1-Diphenylpenten-3-ol 51a als farbloses Öl.

^{1}H-NMR($CDCl_3$, 30°C): δ = 7.10 (m, 10H, -Ph), 5.10 (m, 2H, -CH=), 2.60 (d, J_{HH}= 4 Hz, 2H, $-CH_2-$), 2.05 (s, 1H, OH), 1.08 (d, J_{HH}= 5 Hz, 3H, $-CH_3$) - IR (neat): ν = 3550(br,-OH), 3090, 3060, 2920, 1630(C=C), 1590, 1485, 1440, 1335, 1175, 1045, 1020, 960, 740, 690 u. 630 cm^{-1} - MS: m/e = 238(M^+), 183($M^+-C_4H_7$), 105(HO-C-Ph^+), 78(Ph^+).

Darstellung von 1.1-Bis(η^5-cyclopentadienyl)-6.6-dimethyl-7-oxa-zircona-3-cyclohepten 49b

Zu einer Lösung von 4.8 g (17.5 mmol) der Gleichgewichtsmischung 7a/8a in 150 ml Benzol tropft man bei 25°C im Verlauf von 2 Std. eine Lösung von 1.3 g (22.4 mmol) wasserfreiem Aceton in 50 ml Benzol. Die resultierende tiefrote Lösung wird im Hochvakuum eingeengt und man erhält 4.96 g (85.5% d.Th) eines roten, sowohl in aromatischen als auch in aliphatischen Solventien gut löslichen Öls. Alle Versuche, 49b zu kristallisieren schlugen fehl.

^{1}H-NMR(C_6D_6, 25°C): δ = 6.22 (q, J_{HH}= 9 Hz, 1H, -CH=), 5.70 (s, 10H, Cp), 5.05 (q, J_{HH}= 9 Hz, 1H, =CH-), 1.72 (d, J_{HH}= 9 Hz, 2H, $-CH_2-$), 1.66 (d, J_{HH}= 9 Hz, 2H, $-CH_2-$), 1.02 (s, 6H, $-CH_3$); ($CHFCl_2$, -90°C): = 6.21 u. 6.17 (s, 5H, Cp), 5.18 (m, 1H, -CH=), 2.08 (m, 4H, $-CH_2-$), 1.36 (s, 3H, $-CH_3$), 1.02 (s, 3H, $-CH_3$) - ^{13}C-NMR(C_6D_6,+25°C): δ = 138.6 (d, J_{CH}= 146 Hz, -CH=), 114.4 (d, J_{CH}= 154 Hz, =CH-), 109.7 (d, J_{CH}= 171 Hz, Cp), 85.0 (s,$-CMe_2$), 41.4 (t, J_{CH}= 128 Hz, $-CH_2-$), 39.2 (t, J_{CH}= 120 Hz, Zr-CH_2), 29.1 u. 29.4 (q,br, J_{CH}= 125 Hz, $-CH_3$)

Aus der Koaleszenztemperatur der Cyclopentadienyl-Resonanzen T_K(Cp) = -41°C und $\Delta\nu$= 2.5 Hz (bei -90°C, limitierend) wird für die thermisch induzierte Automerisierung von 49b eine Aktivierungsbarriere von $\Delta G^{\ddagger}_{-41°C}$(Cp) = 12.6 $\pm$ 0.4 kcal mol^{-1} abgeschätzt.

Hydrolyse von 49b : 3.2 g (9.6 mmol) 49b werden wie für 49a beschrieben mit gesättigter NH_4Cl-Lösung hydrolysiert. Nach säulenchromatographischer Reinigung isoliert man 990 mg (91.2% d.Th) 2-Methyl-hex-5-en-2-ol 50b (Carbowax 20%, 2m, t_R= 12.5 min, T_S= 100°C).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, +30°C): δ = 5.65 (m, 1H, -CH=), 5.03 (m, 2H, $=CH_2$), 2.20 (m, 2H, $-CH_2-$, allyl), 1.70 (m, 2H, $-CH_2-$), 1.22 (s, 6H, $-CH_3$)
IR (neat): υ = 3330(br,-OH), 2950, 1635(C=C), 1460, 1365, 1215, 1150, 1082, 910 u. 780 cm^{-1}.

Laut ^{1}H-NMR-Spektrum enthält das Hydrolyseprodukt 50b ca. 20% des isomeren 2-Methyl-hex-4-en-2-ols E/Z-51b.

Umsetzung der Gleichgewichtsmischung 7a/8a mit weiteren Carbonylverbindungen

Die Darstellung der 7-Oxa-zircona-3-cycloheptene 49c-f wurde wie für 49a und 49b beschrieben durchgeführt. Eine Charakterisierung von 49c-f erfolgte mittels ^{1}H-NMR-Spektrum sowie anhand der isolierten Hydrolyseprodukte 50/51c-f.

Acetophenon : Aus 2.7 g (9.8 mmol) 7a/8a und 1.2 g Acetophenon wurden 3.3 g (86.3% d.Th) 6-Methyl-6-phenyl-7-oxa-zircona-3-cyclohepten 49d als rotes Öl erhalten.

^{1}H-NMR(C_6D_6, +30°C): δ = 7.30 (m, 10H, -Ph), 5.80 u. 5.76 (s, je 5H, Cp), 5.02 (q, J_{HH}= 9 Hz, 1H, -CH=), 2.09 (d, J_{HH}= 9 Hz, 2H, $-CH_2-$), 1.78 (d, J_{HH} = 9 Hz, 2H, $-CH_2-$), 1.28 (s, 3H, $-CH_3$).

Hydrolyse von 49d : Nach säulenchromatographischer Reinigung erhält man aus 1.75 g 49d (4.4 mmol) 440 mg (55.4% d.Th) 2-Phenylhex-5-en-2-ol und 2-Phenylhex-4-en-2-ol im Verhältnis 50:50.

^{1}H-NMR (C_6D_6, +30°C): δ = 7.32 (m, 5H, -Ph), 5.30 (m, 2H, -CH=CH-), 4.90 (m, 2H, $=CH_2$), 2.42 (m, 2H, $-CH_2-$), 2.12 (s,br, 1H, -OH), 1.92 (m, 2H, $-CH_2-$), 1.48 (d, J_{HH} = 3.5 Hz, $-CH_3$).

2,2-Dimethylbutan-3-on (Pinakolon) : Aus 2.35 g (8.5 mmol) 7a/8a und 0.86 g Pinakolon wurde 2.41 g (72.2% d.Th) 6-Methyl-6-tert.-butyl-7-oxa-zircona-3-cyclohepten 49e erhalten.

^{1}H-NMR (C_6D_6, +30°C): δ = 6.32 (q, J_{HH} = 9 Hz, 1H, -CH=), 5.83 u. 5.78 (s, je 5H, Cp), 5.17(q, J_{HH} = 9 Hz, 1H, =CH-), 1.90 (m, 4H, $-CH_2-$), 1.08 (s, 9H, CMe_3) u. 0.98 (s, 3H, $-CH_3$)- IR (C_6D_6): ν = 3100, 2950, 1602, 1440, 1390, 1360, 1240, 1090, 1020, 980, 925, 865 u. 740 cm^{-1}.

Hydrolyse von 49e : Nach Hydrolyse von 950 mg (2.5 mmol) 49e und säulenchromatographischer Reinigung werden 300 mg (75.1% d.Th) 2.2.3-Trimethylhept-6-en-3-ol isoliert.

^{1}H-NMR($CDCl_3$, +30°C): δ = 5.70 (m, 1H, -CH=), 5.10 (m, 2H, $H_2C=$), 2.20 (m, 2H, $-CH_2-$), 1.60 (m, 2H, $-CH_2-$), 1.37 (s, -OH), 1.00 (s, 3H, $-CH_3$), 0.92 (s, 9H, CMe_3) - IR (neat): ν = 3550(br,-OH), 3080, 2950, 1645(C=C), 1465, 1370, 1120, 910 und 810 cm^{-1}.

Cyclododecanon : Aus 2.10 g (7.6 mmol) 7a/8a und 1.38 g Cyclododecanon wurde 2.48 g (71.5% d.Th) 6-Cyclododecyl-7-oxa-zircona-3-cyclohepten 49c synthetisiert.

^{1}H-NMR (C_6D_6,+30°C): δ = 6.32 (m, 1H, -CH=), 5.78 (s, 10H, Cp), 5.03 (m, 1H, =CH-), 1.66 (m, 4H, $-CH_2-$), 1.38 (m, 22H, $-CH_2-$).

Hydrolyse von 49c : Nach säulenchromatographischer Reinigung wurden 970 mg (63.5% d.Th) 1-(Buten-4-yl)-cyclododecanol erhalten.

MS: m/e = 238(M^+), 183(M^+-C_4H_7) - ^{1}H-NMR (C_6D_6,+30°C): δ = 5.60 (m, 1H, -CH=), 5.10 (m, 2H, H_2C=), 2.18 (m, 2H, $-CH_2-$), 1.66 (s, OH), 1.50 (m, 2H, $-CH_2-$), 1.35 (m, 22H, $-CH_2-$) - IR (neat): ν = 3395(br,OH), 2920, 2860, 1635,(C=C), 1465, 1440, 1354, 1155, 1055, 1005, 981 u. 905 cm^{-1}.

Isobutyraldehyd : 1.92 g (54.4% d.Th) 6-Isopropyl-7-oxa-zircona-3-cyclohepten 49f wurden ausgehend von 2.80 g (10.2 mmol) 7a/8a und 0.75 g Isobutyraldehyd dargestellt.

^{1}H-NMR (C_6D_6,+30°C): δ = 6.12 (m, 1H, -CH=), 5.83 u 5.78 (s, je 5H, Cp) 5.10 (m, 1H, =CH-), 3.20 (m, 1H, $OCHR_2$), 1.05-2.10 (m, 5H, $-CH_2-$,-CHR-), 0.95 (d, J_{HH}= 6 Hz, 6H, $-CH_3$).

Hydrolyse von 49f : Die Hydrolyse von 49f lieferte 720 mg (64.3% d.Th) eines Gemisches isomerer Hepten-3-ole (Squalan K35, 20m, T_S= 60°C: cis/trans-2-Methyl-hept-5-en-3-ol, t_R= 7.13 bzw. 7.56 min, 50.4%, 2-Methyl-hept-6-en-3-ol, t_R= 8.02 min, 49.6%).

6. Literaturverzeichnis

1. (a) *W.L. Mock*, J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 2857; (b) *S.D. McGregor* und *D.M. Lemal*, J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 2858.

2. (a) *M.C. Flowers* und *H.M. Frey*, J. Chem. Soc. (London) 1961, 3547; (b) *H.M. Frey*, Trans. Faraday Soc. 58 (1962) 516.

3. *J.E. Baldwin*, Canad. J. Chem. 44 (1966) 2051.

4. *R.B. Woodward* und *R. Hoffmann*, "Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie", Verlag Chemie, Weinheim 1970, S.156 u. dort zit. Lit..

5. *W.R. Dolbier* und *H.M. Frey*, J. Chem. Soc. Perkin II 1974, 1674.

6. *E.J. Corey* und *S.W. Walinsky*, J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 8937.

7. *R.F. Heldeweg* und *H. Hogeveen*, J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 6040.

8. *B.F.G. Johnson*, *J. Lewis* und *D.J. Thomson*, Tetrahedron Letters 1974, 3789.

9. *C.W. Yip*, *P. Au*, *T.Y. Luh* und *S.W. Tam*, J. Organomet. Chem. 175 (1979) 221.

10. *P.W. Jolly*, *R. Mynott* und *R. Salz*, J. Organomet. Chem. 184 (1980) C49.

11. *W. Gausing* und *G. Wilke*, Angew. Chem. 93 (1981) 221.

12. (a) *W. Reppe*, Liebigs Ann. Chem. 582 (1953) 1; (b) *C.W. Bird*, Chem. Rev. 62 (1962) 283; (c) *J. Falbe*, "New Synthesis with Carbon Monoxide", Springer Verlag, Berlin 1980.

13. (a) *O. Roelen*, U.S. Patent 2.317.066 (1943); (b) *R.L. Pruett*, Adv. Organomet. Chem. 17 (1979) 1-57; (c) *P. Pino*, *F.Piacenti*, und *M. Bianchi*, in "Organic Synthesis via Metal Carbonyls", I. Wender u. P. Pino (Hsg.), Bd.2, S.43, Wiley, New York 1977.

14. (a) *G. Erker* und *F. Rosenfeldt*, Tetrahedron Letters 1980, 1637; (b) *K. Kropp*, Dissertation, Bochum 1981.

15. *S. Datta, S.S. Wreford, R.P. Beatty* und *T.J. McNeese*, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 1053.

16. *G.P. Pez, C.A. Putnik, S.L. Suib* und *G. Stucky*, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 6933.

17. *B. Demerseman, G. Bouquet* und *M. Bigorgne*, J. Organomet. Chem. 107 (1976) C19.

18. *J.L. Thomas* und *K.T. Brown*, J. Organomet. Chem. 111 (1976) 297.

19. (a) *G. Erker*, J. Organomet. Chem. 134 (1977) 189; (b) *M.D. Rausch, W.H. Boon* und *H.G. Alt*, J. Organomet. Chem. 141 (1977) 299; (c) *M.D. Rausch, W.H. Boon* und *E.A. Mintz*, J. Organomet. Chem. 160 (1978) 81.

20. *G. Erker* und *V. Skibbe*, unveröffentlichte Resultate.

21. *G. Wilke*, Fundam. Res. Homogeneous Catal. 1979, 3.

22. *K. Fujita, Y. Ohnuma, H. Yasuda* und *H. Tani*, J. Organomet. Chem. 113 (1976) 201.

23. (a) *H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Nagasuna, K. Lee* und *A. Nakamura*, Organometallics 1 (1980) 388; (b) *S.S. Wreford* und *J.F. Whitney*, Inorg. Chem. 20 (1981) 3918.

24. *H.P. Fritz*, Adv. Organomet. Chem. 1 (1964) 262.

25. *A.A. Frost* und *G. Pearson*, "Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen", Verlag Chemie, Weinheim 1973.

26. (a) *J.W. Lauher* und *R. Hoffmann*, J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 1729; (b) *C.J. Ballhausen* und *J.P. Dahl*, Acta chem. scand. 15 (1961) 1331; (c) *N.W. Alcock*, J. Chem. Soc. A 1967, 2001.

27. (a) *K. Prout, T.S. Cameron, R.A. Farder, S.R. Critchley, B. Denton* und *G.V. Rees*, Acta crsyt. sect. B 30 (1974) 2290; (b) *J.C. Green, S.E. Jackson* und *B. Higginson*, J. Chem. Soc. Dalton 1975, 403; (c) *M.L.H. Green*, Pure Appl. Chem. 30 (1972) 377.

28. (a) *H.E. Sasse* und *M.L. Ziegler*, Z. anorg. allg. Chem. 392 (1972) 12; (b) *M.L. Ziegler*, Z. anorg. allg. Chem. 355 (1967) 12; (c) *M. Tachikawa, J.R. Shapley, R.C. Haltiwanger* und *C.G. Pierpont*, J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 4652.

29. (a) *P.W. Mui* und *E. Grunwald*, J. Am. Chem. Soc. 104 (1982) 6562; (b) *M.E. Squillacote, R.S. Sheridan, O.L. Chapman* und *F.A.L. Anet*, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 3657.

30. *R.A. Benkeser*, Synthesis 1971, 347.

31. (a) *J.F. Lane, J.D. Roberts* und *W.G. Young*, J. Am. Chem. Soc. 66 (1944) 543; (b) *J.D. Roberts* und *W.G. Young*, J. Am. Chem. Soc. 67 (1945) 148.

32. *J.J. Bahl, R.B. Bates, W.A. Weavers* und *N.S. Mills*, J. Org. Chem. 41 (1976) 1620.

33. *G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich* und *C. Krüger*, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 6344.

34. *M.F. Lappert, T.R. Martin, J.L. Atwood* und *W.E. Hunter*, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1980, 476.

35. (a) *R.T. Hobgood Jr.* und *J.H. Goldstein*, J. Molecul. Spectr. 12 (1964) 76; (b) *S. Ruh* und *W.v. Phillipsborn*, J. Organomet. Chem. 127 (1977) C59; (c) *R.P. Beatty, S. Datta, S.S. Wreford*, Inorg. Chem. 18 (1979) 3139; (d) *R.Benn* und *G. Schroth*, J. Organomet. Chem. 228 (1982) 71.

36. *S.M. Nelson*, J. Chem. Soc. Dalton 1973, 2195.

37. *H. Retcofsky, E.N. Frankel* und *H.S. Gutowsky*, J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 2710.

38. *P.W. Jolly* und *R. Mynott*, Adv. Organomet. Chem. 19 (1981) 257.

39. *K. Bachmann* und *W.v. Phillipsborn*, Org. Magn. Res. 8 (1976) 648.

40. (a) *M.R. Churchill* und *R. Mason*, Adv. Organomet. Chem. 5 (1967) 93; (b) *C. Krüger*, *B.L. Barnett* und *D. Brauer*, in "The Organic Chemistry of Iron", E.A.Koerner v. Gustorf, F.W. Grevels, I. Fischler (Hsg.), Academic Press, New York 1978, Vol.1, S.1-112.

41. *H.S. Gutowsky* und *C.H. Holm*, J. Chem. Phys. 25 (1956) 1228.

42. (a) *J. Jeffery*, *M.F. Lappert*, *N. Tuyet Luong-Thi*, *J. Atwood* und *W.E. Hunter*, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1978, 1081; (b) *F.R. Jordan*, *E. Tsang* und *J.R. Norton*, J. Organomet. Chem. 149 (1978) C53.

43. (a) *M. Tsutsui* und *A. Courtney*, Adv. Organomet. Chem. 16 (1977) 241; (b) *K. Vrieze* in "Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", L.M. Jackman u. F.A. Cotton (Hsg.), Academic Press, New York 1975, S.441-483; (c) *E.G. Hoffmann*, *R. Kallweit*, *G. Schroth*, *K. Seevogel*, *W. Stempfle* und *G. Wilke*, J. Organomet. Chem. 97 (1975) 183.

44. (a) *J.W. Faller* und *A.M. Rosan*, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 4858; (b) *S.D. Ittel*, *F.A.v. Catledge* und *J.P. Jesson*, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 3874.

45. (a) *J.L. Atwood*, *W.E. Hunter*, *D.C. Hrncir*, *E. Samuel*, *H.G. Alt* und *M.D. Rausch*, Inorg. Chem. 14 (1975) 1757; (b) *W.E. Hunter*, *J.L. Atwood*, *G. Fachinetti* und *C. Floriani*, J. Organomet. Chem. 204 (1981) 67.

46. *O.S. Mills* und *G. Robinson*, Acta Crystallogr.(Kopenhagen) 16 (1963) 758.

47. *T. Mühlenbernd* und *C. Krüger*, persönliche Mitteilung.

48. *W. Haugen* und *M. Trætteberg*, Acta chem. Scand. 6 (1966) 20.

49. (a) *A. Wojcicki*, Adv. Organomet. Chem. 11 (1973) 87; (b) *F. Calderazzo*, Angew. Chem. 89 (1977) 305; (c) *H. Berke* und *R. Hoffmann*, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 7224.

50. *G. Erker* und *K. Kropp*, J. Organomet. Chem. 194 (1980) 45.

51. *J.M. Manriquez, D.R. McAlister, R.D. Sanner* und *J.E. Bercaw*, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 2716.

52. *Y.Kai, N. Kanehisa, K. Miki, N. Kasai, K. Mashima, K. Nagasuna, H. Yasuda* und *A. Nakamura*, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1982, 191.

53. (a) *G. Henrici-Olivé* und *S. Olivé*, "Coordination and Catalysis", Verlag Chemie, Weinheim 1977; (b) *P. Heimbach* und *R. Traunmüller*, "Chemie der Metall-Olefin-Komplexe", Verlag Chemie, Weinheim 1970.

54. (a) *P. Cossee*, J. Catal. 3 (1964) 80; (b) *E.J. Arlmann*, J. Catal. 3 (1964) 89; (c) *E.J. Arlmann* und *P. Cossee*, J. Catal. 3 (1964) 99.

55. *E.R. Evitt* und *R.G. Bergman*, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 3973.

56. *R. Cramer*, Acc. Chem. Res. 1 (1968) 168.

57. *A.C.L. Su*, Adv. Organomet. Chem 17 (1979) 269.

58. *K.J. Ivin, J.J. Rooney, C.D. Steward, M.L.H. Green* und *R. Mahtab*, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1978, 604.

59. (a) *R.H. Grubbs, A. Miyashita, M.I.M. Liu* und *P.L. Burk*, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 3836; (b) *R.H. Grubbs* und *A. Miyashita*, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 7416; (c) *R.H. Grubbs* und *A. Miyashita*, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 7418.

60. (a) *C. Krüger* und *D.J. Brauer*, Organometallics 1 (1982) 204; (b) *C. Krüger* und *D.J. Brauer*, Organometallics 1 (1982) 207.

61. *G. Fachinetti, G. Fochi, C. Floriani*, J. Chem. Soc. Dalton 1977, 1946.

62. (a) *H. Martin, P.J. Lemaire* und *F. Jellinek*, J. Organomet. Chem. 14 (1968) 149; (b) *B. Henc, P.W. Jolly, R. Salz, G. Wilke, R. Benn, E.G. Hoffmann, R. Mynott, G. Schroth, K. Seevogel, J.C. Sekutowski* und *C. Krüger*, J. Organomet. Chem. 191 (1980) 425.

63. *C. Wilke* und *L. Stehling*, unveröffentlichte Ergebnisse.

64. *H. Kessler*, Angew. Chem. 82 (1970) 237.

65. (a) *U. Dorf*, Diplomarbeit, Bochum 1982; (b) *G. Erker, K. Engel, U. Dorf, J.L. Atwood* und *W.E. Hunter*, Angew. Chem. 94 (1982) 915.

66. *J.X. McDermott, J.F. White* und *G.M. Whitesides*, J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 6521.

67. *J.X. McDermott, M.E. Wilson* und *G.M. Whitesides*, J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 6529.

68. *H.W. Turner* und *R.R. Schrock*, J. Am. Chem. Soc. 104 (1982) 2331.

69. *R.H. Grubbs* und *A. Miyashita*, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 1300.

70. *A. Stockis* und *R. Hoffmann*, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 2952.

71. (a) *S.J. McLain, R.R. Schrock, P.R. Sharp, M.R. Churchill* und *W.J. Youngs*, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 263; (b) *K. Kropp* und *G. Erker*, Organometallics 1 (1982) 1246; (c) *S.J. McLain, C.D. Wood* und *R.R. Schrock*, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 4558.

72. *K.I. Gell* und *J. Schwartz*, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1979, 244.

73. (a) *G.P. Pez*, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1977, 560; (b) *J.E. Bercaw* und *J.M. Mayer*, J. Am. Chem. Soc. 104 (1982) 2157; (c) *J.D. Fellmann, R.R. Schrock* und *G.A. Rupprecht*, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 5752.

74. *Y. Kai, N. Kanehisa, K. Niki, N. Kasai, K. Mashima, K. Nagasuna, H. Yasuda* und *A. Nakamura*, Chem. Letters 1982, 1979.

75. *H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Nagasuna* und *A. Nakamura*, Chem. Letters 1981, 671.

76. *P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, W. Porzio* und *M. Zocchi*, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983, 967.

77. (a) *G. Binsch, E.L. Eliel* und *H. Kessler*, Angew. Chem. 83 (1971) 618; (b) *F.A.L. Anet* und *R. Anet*, in L.M. Jackman u. F.A. Cotton (Hrsg.), "Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", S.543 ff, Academic Press, New York 1975.

78. HOUBEN-WEYL (4.Auflage), G. Thieme Verlag, Stuttgart 1970, Bd.13/1, S.23, 134 ff. und Bd.13/2, S.53 ff., 523.

79. (a) *F. Rosenfeldt*, Diplomarbeit, Bochum 1977; (b) J.J. Eisch u. R.B. King (Hrsg.), "Organometallic Synthesis", Vol.I, "Transition-Metal-Compounds", Academic Press, New York 1965.

80. *J. Wicher*, persönliche Mitteilung, vgl. auch Lit.22.

81. (a) *M.D. Rausch*, Pure Appl. Chem. 30 (1972) 523; (b) *G. Erker*, J. Organomet. Chem. 134 (1977) 189.

82. *J. Wicher*, Diplomarbeit, Bochum 1979.

83. *E.J. Corey* und *H. Uda*, J. Am. Chem. Soc. 85 (1963) 1788.

84. *H. Hogeveen* und *P.W. Kwant*, J. Org. Chem. 39 (1974) 2624.

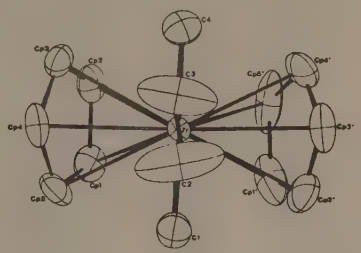
85. *P.C. Wailes* und *H. Weigold*, J. Organomet. Chem. 24 (1970) 405.

7. Anhang

7.1 Erweiterte Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

7.1.1 (s-trans- η^4-1.3-Butadien)zirconocen 7a

$C_{14}H_{16}Zr$, Molmasse 275.5, kristallisiert monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, Gitterkonstanten: $a = 7.687(1)$, $b = 11.503(1)$, $c = 13.455(1)$ Å, $\beta = 92.553(7)°$, $V = 1188.6$ Å^3, d(ber.) = 1.540 gcm^{-3}, μ(Mo-K_α) = 8.743 cm^{-1}. Gesamtzahl der Reflexe: 3587, davon bebachtet: 2636. Parameterzahl: 184, $R = 0.038$, $R_w = 0.047$.



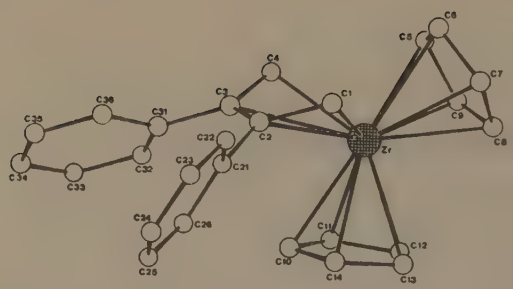
Ausgewählte Bindungsabstände in Å und -winkel in ° :

Zr-Cp1	2.510(5)	Zr-Cp1*	2.505(7)	Zr-C1	2.473(5)
Zr-Cp2	2.522(4)	Zr-Cp2*	2.541(6)	Zr-C2	2.323(5)
Zr-Cp3	2.537(4)	Zr-Cp3*	2.550(5)	Zr-C3	2.339(6)
Zr-Cp4	2.529(4)	Zr-Cp4*	2.517(5)	Zr-C4	2.481(5)
C-C(Cp)	1.40(2)	Zr-Cp5*	2.486(6)		
		C-C(Cp*)	1.36(3)		

Cp-Zr-Cp* 126°

7.1.2 (s-cis- η^4-2.3-Diphenylbutadien)zirconocen 8c

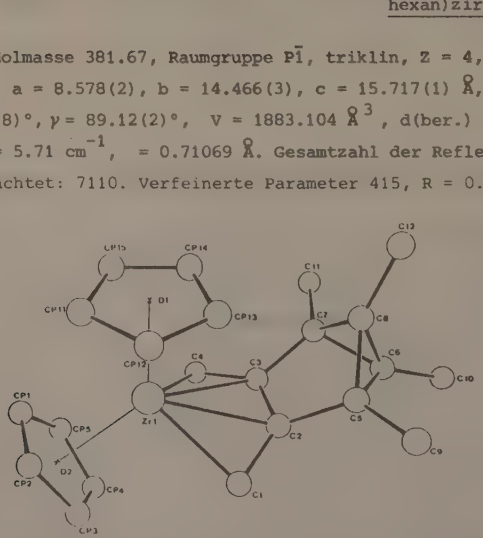
$C_{26}H_{24}Zr$, Molmasse 427.7, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, Gitterkonstanten: $a = 10.157(1)$, $b = 14.631(1)$, $c = 13.706(1)$ Å, $\alpha = \gamma = 90°$, $\beta = 95.46(1)°$ $V = 2027.5$ Å^3, d(ber.) = 1.401 gcm^{-3}, μ(Mo-K_α) = 5.38 cm^{-1}. Gemessene Reflexe: 4769, davon beobachtet: 3810. Parameter 340, $R = 0.0217$, $R_w = 0.0276$.



Zr-C1	2.293(2)	C2-C3	1.392(2)	C1-C2-C3	121.3(1)
Zr-C2	2.709(1)	C3-C4	1.476(2)	C1-C2-C21	115.5(1)
Zr-C3	2.719(1)	C2-C21	1.509(2)	C3-C2-C21	123.1(1)
Zr-C4	2.285(2)	C3-C31	1.500(2)	C2-C3-C4	121.2(1)
Zr-C5	2.547(2)	C5-C6	1.400(3)	C4-C3-C31	116.2(1)
Zr-C6	2.573(2)	C6-C7	1.402(3)	C2-C3-C31	122.5(1)
Zr-C7	2.543(2)	C7-C8	1.400(3)		
Zr-C8	2.518(2)	C8-C9	1.408(3)		
Zr-C9	2.502(2)	C5-C9	1.388(3)		
Zr-C10	2.565(2)	C10-C11	1.412(2)		
Zr-C11	2.539(2)	C11-C12	1.415(2)		
Zr-C12	2.555(2)	C12-C13	1.396(3)		
Zr-C13	2.546(2)	C13-C14	1.409(2)		
Zr-C14	2.559(2)	C10-C14	1.407(2)		
C1-C2	1.469(2)	C-Cph_{AV}	1.39(1)		

7.1.3 (η^4-1.2.5.6-Tetramethyl-3.4-dimethylentricyclo[3.1.0.$0^{2.6}$]hexan)zirconocen 8d

$C_{22}H_{26}Zr$, Molmasse 381.67, Raumgruppe $P\bar{1}$, triklin, Z = 4, Gitterkonstanten: a = 8.578(2), b = 14.466(3), c = 15.717(1) Å, α = 75.00(1)°, β = 88.566(8)°, γ = 89.12(2)°, V = 1883.104 $Å^3$, d(ber.) = 1.346 gcm^{-3}, μ(Mo-K_α) = 5.71 cm^{-1}, = 0.71069 Å. Gesamtzahl der Reflexe: 8518, davon beobachtet: 7110. Verfeinerte Parameter 415, R = 0.0345, R_w = 0.0533.



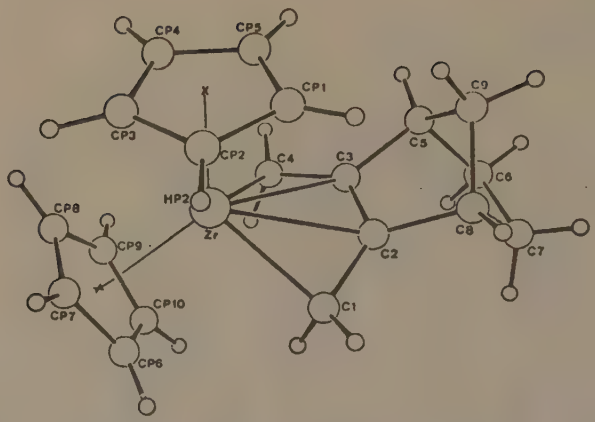
Gemittelte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) aus zwei unabhängigen Molekülen

Zr-C1	2.311(1)	Zr-Cp1	2.550(6)	Zr-C1-C2	81.7(3)
Zr-C2	2.542(6)	Zr-Cp2	2.543(6)	Zr-C2-C3	74.8(2)
Zr-C3	2.558(1)	Zr-Cp3	2.560(1)	Zr-C3-C4	64.1(1)
Zr-C4	2.323(3)	Zr-Cp4	2.576(1)	Zr-C4-C3	81.9(1)
C1-C2	1.444(1)	Zr-Cp5	2.57(1)	Zr-C3-C2	73.5(4)
C2-C3	1.395(4)	Cp1-Cp2	1.409(3)	Zr-C2-C1	64.2(2)
C3-C4	1.447(6)	Cp2-Cp3	1.40(1)	C1-Zr-C2	34.2(1)
C2-C5	1.527(4)	Cp3-Cp4	1.394(8)	C2-Zr-C3	31.8(1)
C5-C9	1.510(4)	Cp4-Cp5	1.407(9)	C3-Zr-C4	34.1(2)
C5-C6	1.533(3)	Cp5-Cp1	1.40(1)	C1-C2-C3	130.2(3)
C5-C8	1.516(4)	Zr-Cp11	2.518(5)	C2-C3-C4	129.1(3)
C6-C10	1.492(8)	Zr-Cp12	2.511(7)	C1-C2-C5	125.2(7)
C6-C8	1.459(4)	Zr-Cp13	2.54(2)	C3-C2-C5	104.0(6)
C6-C7	1.528(6)	Zr-Cp14	2.55(2)	C2-C3-C7	104.8(1)
C8-C12	1.511(5)	Zr-Cp15	2.529(1)	C4-C3-C7	125.6(4)
C8-C7	1.518(1)	Cp11-Cp12	1.405(1)	C2-C5-C9	122(2)
C7-C3	1.511(5)	Cp12-Cp13	1.40(2)	C2-C5-C6	107.4(6)
C7-C11	1.498(5)	Cp13-Cp14	1.39(2)	C2-C5-C8	110.9(6)
		Cp14-Cp15	1.386(1)	C9-C5-C6	121(1)
		Cp15-Cp11	1.38(2)	C9-C5-C8	121.1(6)

C6-C5-C8	57.2(3)	C6-C8-C12	133.9(4)
C5-C6-C8	60.9(2)	C7-C8-C12	135(1)
C5-C6-C10	134(1)	C8-C7-C11	121.9(1)
C10-C6-C8	137.2(9)	C8-C7-C3	110.8(3)
C6-C8-C7	61.8(4)	C11-C7-C3	121.6(3)
C6-C7-C8	57.2(3)	C6-C7-C3	107.8(2)
C7-C6-C8	61.0(2)	Cp-Zr-Cp*	126.2(4)
C10-C6-C7	136(1)		

7.1.4 (η^4-2.3-Dimethylenbicyclo[2.2.1]heptan)zirconocen 8e

$C_{19}H_{22}Zr$, Molmasse 341.61, Raumgruppe $P\bar{1}$, triklin, $Z = 2$, Gitterkonstanten: a = 7.4540(7), b = 8.8377(8), c = 11.8934(7) Å, α = 84.704(5)°, β = 88.922(5)°, γ = 79,765(7)°, V = 767.731 Å^3, d(ber.) = 1.492 gcm^{-3}, μ(Mo-K_α) = 6.98 cm^{-1}, = 0.71069 Å, Zahl der Reflexe: 3472, davon beobachtet: 3165, alle H-Atome lokalisiert, R = 0.021, R_w = 0.028 bei 312 verfeinerten Parametern.

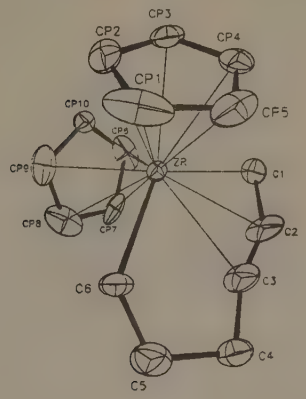


Zr-C1	2.307(2)	C5-H5	0.958(23)	C1-Zr-C2	34.2(1)
Zr-C2	2.569(2)	C6-H61	1.031(23)	C2-Zr-C3	31.3(1)
Zr-C3	2.578(2)	C6-H62	0.991(25)	C1-Zr-C4	87.3(1)
Zr-C4	2.329(2)	C7-H71	1.016(24)	Cp-Zr-Cp	123.3
C1-C2	1.456(2)	C7-H72	0.951(25)	Zr-C1-C2	82.8(1)
C2-C3	1.391(2)	C8-H8	0.967(22)	Zr-C2-C3	74.7(1)
C3-C4	1.451(2)	C9-H91	1.022(22)	Zr-C2-C1	63.0(1)
C2-C8	1.532(2)	C9-H92	0.990(25)	Zr-C3-C4	63.6(1)
C5-C9	1.534(3)	Zr-Cp1	2.570(2)	Zr-C3-C2	74.0(1)
C5-C6	1.561(3)	Zr-Cp2	2.556(2)	Zr-C4-C3	82.5(1)
C6-C7	1.562(3)	Zr-Cp3	2.553(2)	C1-C2-C3	128.4(2)
C1-H11	0.982(24)	Zr-Cp4	2.538(2)	C1-C2-C8	125.3(1)
C1-H12	0.964(24)	Zr-Cp5	2.555(2)	C3-C2-C8	106.2(1)
C4-H41	1.004(25)	Zr-Cp6	2.577(2)	C2-C8-C7	104.4(1)
C4-H42	1.003(24)	Zr-Cp7	2.554(2)	C2-C8-C9	103.4(1)
Cp1-Cp2	1.404(3)	Zr-Cp8	2.548(2)	C9-C5-C6	100.4(2)
Cp2-Cp3	1.403(3)	Zr-Cp9	2.572(2)	C5-C6-C7	102.6(2)
Cp3-Cp4	1.409(4)	Zr-Cp10	2.583(2)	C5-C9-C8	93.6(2)
Cp4-Cp5	1.405(4)	Cp1-Hp1	0.932(26)	C2-C3-C4	128.7(2)
Cp5-Cp1	1.412(3)	Cp2-Hp2	0.981(26)	C4-C3-C5	125.3(2)
Cp6-Cp7	1.399(3)	Cp3-Hp3	1.006(28)	C2-C3-C5	106.0(1)
Cp7-Cp8	1.416(3)	Cp4-Hp4	0.934(29)	C3-C5-C6	103.8(1)
Cp8-Cp9	1.411(3)	Cp5-Hp5	0.901(27)	C3-C5-C9	103.3(1)
Cp9-Cp10	1.401(3)	Cp6-Hp6	0.986(26)	C9-C8-C7	99.7(2)
Cp10-Cp6	1.409(3)	Cp7-Hp7	0.919(26)	C8-C7-C6	102.6(2)
Zr-D1	2.256	Cp8-Hp8	0.985(26)	C3-Zr-C4	33.9(1)
Zr-D2	2.270	Cp9-Hp9	0.969(27)	D1-Zr-D2	123.3
		Cp10-Hp10	0.979(24)		

H11-C1-H12	112.0(19)	H41-C4-H42	109.5(21)
H11-C1-Zr	95.8(14)	H41-C4-Zr	96.6(14)
H12-C1-Zr	132.9(13)	H42-C4-Zr	134.1(14)
H11-C1-C2	117.3(14)	H41-C4-C3	117.9(14)
H12-C1-C2	113.7(14)	H42-C4-C3	114.6(14)

7.1.5 (1-3:6-η - Hexendiyl)zirconocen 24

24 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Gitterkonstanten: a = 12.857(6), b = 7.962(4), c = 13.324(6) Å, β = 96.94(4)°, V = 1354.0 Å^3, d(ber.) = 1.49 gcm^{-3}, Z = 4, μ(Mo-K_α) = 7.75 cm^{-1}, 1475 Reflexe, R = 0.063.

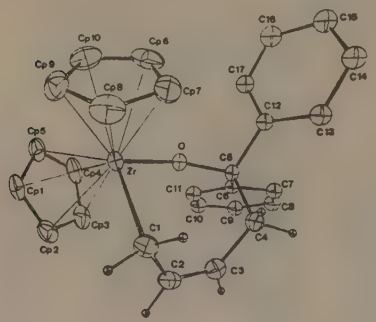


Zr-C6-C5	118.7(9)
C1-C2-C3	149(3)
C2-C3-C4	159(3)
C3-C4-C5	109(1)
C4-C5-C6	114(1)
Cp2-Cp1-Cp5	105(2)
Cp2-Cp3-Cp4	110(2)
Cp1-Cp5-Cp4	106(1)
Cp6-Cp7-Cp8	109(2)
Cp8-Cp9-Cp10	110(2)
Cp1-Cp2-Cp3	110(2)
Cp3-Cp4-Cp5	108(2)
Cp7-Cp6-Cp10	108(2)
Cp7-Cp8-Cp9	108(2)
Cp6-Cp10-Cp9	106(2)

Zr-C1	2.46(1)	Zr-Cp1	2.53(1)	Cp1-Cp2	1.36(2)
Zr-C2	2.48(1)	Zr-Cp2	2.51(1)	Cp2-Cp3	1.31(2)
Zr-C3	2.64(1)	Zr-Cp3	2.51(1)	Cp3-Cp4	1.34(2)
Zr-C6	2.41(1)	Zr-Cp4	2.54(1)	Cp4-Cp5	1.37(2)
C1-C2	1.40(2)	Zr-Cp5	2.51(1)	Cp6-Cp7	1.34(2)
C2-C3	1.09(2)	Zr-Cp6	2.52(1)	Cp6-Cp10	1.34(3)
C3-C4	1.45(2)	Zr-Cp7	2.54(1)	Cp7-Cp8	1.34(2)
C4-C5	1.48(2)	Zr-Cp8	2.55(1)	Cp9-Cp10	1.38(3)
C5-C6	1.49(2)	Zr-Cp9	2.48(1)	Zr-Ave(1)	2.52(1)
		Zr-Cp10	2.48(1)	Zr-Ave(2)	2.51(3)
				Zr-Centr1	2.237
				Zr-Centr2	2.240

7.1.6 Bis(η^5-cyclopentadienyl)-6.6-diphenyl-7-oxa-zircona-3-cyclohepten 49a

49a kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$; Gitterkonstanten: a = 8.395(5), b = 26.191(8), c = 9.885(4) Å, β = 99.39(4)°, V = 2144.3 Å, d(ber.) = 1.42 gcm^{-3}, Z = 4, μ(Mo-K_α) = 5.22 cm^{-1}.
1634 beobachtete Reflexe, R = 0.033, R_w = 0.038.



O1-Zr-C1	91.9(2)
Zr-C1-C2	105.5(4)
Zr-O1-C5	150.5(4)
C1-C2-C3	127.1(7)
C2-C3-C4	122.1(6)
C3-C4-C5	113.1(5)
O1-C5-C4	107.2(5)
O1-C5-C6	110.0(4)
C4-C5-C6	112.7(4)
C6-C5-C12	109.2(4)
O1-C5-C12	107.7(4)
C5-C6-C7	119.6(3)
C5-C6-C11	122.3(3)

C1-C2	1.468(9)	Zr-Cp1	2.557(6)
C2-C3	1.351(9)	Zr-Cp2	2.549(6)
C3-C4	1.496(8)	Zr-Cp3	2.537(7)
C4-C5	1.559(8)	Zr-Cp4	2.533(7)
C5-C6	1.531(6)	Zr-Cp5	2.523(6)
C6-C7	1.386	Zr-Cp6	2.509(7)
C7-C8	1.372	Zr-Cp7	2.520(7)
C8-C9	1.378	Zr-Cp8	2.556(7)
C9-C10	1.368	Zr-Cp9	2.546(7)
C10-C11	1.400	Zr-Cp10	2.503(8)
C12-C13	1.389	Zr-Ave1	2.54(1)
C12-C17	1.379	Zr-Ave2	2.53(2)
C13-C14	1.402	Zr-Centr1	2.246
C14-C15	1.340	Zr-Centr2	2.235
C13-C14	1.402		
C15-C16	1.385	Zr-O1	1.946(4)
C16-C17	1.387	Zr-C1	2.311(7)
O1-C5	1.415(6)		

Cp1-Cp2	1.39(1)	Cp1-Cp5	1.40(1)
Cp2-Cp3	1.39(1)	Cp3-Cp4	1.40(1)
Cp4-Cp5	1.40(1)	Cp6-Cp7	1.37(1)
Cp6-Cp10	1.38(1)	Cp7-Cp8	1.40(1)
Cp8-Cp9	1.38(1)	Cp9-Cp10	1.39(1)

7.2 Relative Carbonylierungsgeschwindigkeiten der Zirconocenkomplexe 8a, 8b, 8c, 8d und 15

	t/sec.	ln A/A_0	ln A/A_0
8a versus 8b :	300	0.049	0.201
	600	0.142	0.603
	900	0.287	1.211
	1200	0.385	-
8a versus 8d :	300	0.038	0.031
	600	0.124	0.105
	900	0.276	0.175
	1200	0.444	0.234
	1500	-	0.320
8b versus 8c:	60	-	0.087
	90	-	0.268
	120	-	0.467
	150	-	0.734
	300	0.081	-
	600	0.482	-
	900	0.731	-
8c versus 15:	30	0.034	0.051
	60	0.099	0.105
	90	0.249	0.309
	120	0.381	0.544
	150	0.538	0.802

7.3 Daten der thermischen Umlagerung 8d ⟶ 15

T = 359.85 K		T = 368.05 K		T = 378.25 K	
t/sec	8d/%	t/sec	8d/%	t/sec	8d/%
18540	94.75	8460	89.94	4026	94.82
64800	72.41	14280	84.33	7380	75.23
80400	61.70	18840	77.20	11580	67.21
98400	57.94	22980	75.24	17520	50.76
125220	47.53	39300	55.92		
140580	42.73	47100	48.44		

T = 393.85 K		T = 398.95 K	
t/sec	$\underline{\delta d}$/%	t/sec	$\underline{\delta d}$/%
1680	85.55	900	77.65
2880	72.79	1560	67.58
3480	57.24	3060	48.18
4560	40.44	3660	39.92
5460	35.63	4260	31.83
6330	30.09		

T/K	k/sec^{-1}
359.85	$6.4577 \cdot 10^{-6}$
368.05	$1.6604 \cdot 10^{-5}$
378.25	$4.4168 \cdot 10^{-5}$
393.85	$2.3825 \cdot 10^{-5}$
398.95	$2.5792 \cdot 10^{-4}$

Arrhenius-Gleichung: lgA = 11.8, E_A = 27.91 kcal/mol

Thermodynamische Parameter für T = 125.8°C (398.95 K):

$\Delta G^{\ddagger}$(125.8°C) = 30.16 kcal mol^{-1}

$\Delta H^{\ddagger}$(125.8°C) = 27.12 kcal mol^{-1}

$\Delta S^{\ddagger}$(125.8°C) = - 7.63 e.U.

Lebenslauf

Am 21. April 1956 wurde ich als Sohn des Ingenieurs Ehrenfried Engel und seiner Ehefrau Gerda, geb. Pohl in Duisburg-Hamborn geboren.
Nach dem Besuch der Grundschule von 1962 bis 1966 wechselte ich zum Kopernikus-Gymnasium nach Walsum, an dem ich am 20. Juni 1974 die Reifeprüfung ablegte.
Zum Wintersemester 1974/75 immatrikulierte ich mich an der Ruhr-Universität zu Bochum mit der Fachrichtung Chemie. Am 24. April 1980 legte ich dort die Diplom-Hauptprüfung in Chemie ab. Die Diplomarbeit und die vorliegende Dissertation führte ich am Institut für Organische Chemie I der Ruhr-Universität in der Zeit von April 1979 bis Februar 1983 unter Leitung von Herrn Priv.-Doz.Dr.G.Erker durch.